



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Sylvain RAT

le lundi 11 décembre 2017

Titre :

Synthèses et caractérisations de films et de nanocomposites de matériaux à transition de spin pour des applications dans des dispositifs électroniques et mécaniques

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR8241)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Lionel SALMON

Azzedine BOUSSEKSOU

Jury :

Gwénaél RAPENNE, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse, Président

Laure CATALA, Professeure à l'Université Paris-Sud 11, Orsay, Rapporteuse

Guillaume CHASTANET, Chargé de Recherche CNRS, Bordeaux, Rapporteur

Cristian ENACHESCU, Maître de Conférence à l'Université de Iasi, Roumanie, Examinateur

Lionel SALMON, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse, Directeur de Thèse

Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse, Co-Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail représente le résultat de trois années et demie de recherche effectuées au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse sous la direction de Lionel Salmon et Azzedine Bousseksou.

Je souhaite tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance au Professeure Laure Catala et au Chargé de Recherche Guillaume Chastanet d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je remercie également le Maître de Conférence Christian Enachescu et le Président de mon jury le Professeur Gwénaél Rapenne pour leur participation au jury de thèse. Je remercie tous les membres du jury pour les discussions très fructueuses lors de la défense ainsi que leurs remarques pertinentes sur le manuscrit de thèse.

J'aimerais profiter de ces remerciements pour témoigner toute ma gratitude à mon directeur de thèse Lionel Salmon pour son encadrement que j'estime parfait. Je le remercie de m'avoir choisi comme stagiaire de Master 2, ce qui, le stage s'étant très bien déroulé, m'a orienté vers cette thèse. Je tiens à souligner ses grandes qualités humaines, sa vision et le fait qu'il a trouvé très rapidement la bonne formule pour tirer le maximum de ces années dans le travail et la bonne humeur. Il m'a beaucoup appris scientifiquement, mais aussi accompagné tout au long de l'écriture de cette thèse, des articles, ou de mes communications orales, toujours avec de bons conseils et en prenant le temps nécessaire, merci.

Je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse Azzedine Bousseksou directeur de l'équipe matériau moléculaire commutable qui m'a accueilli dans l'équipe, pour sa détermination et le partage de ses connaissances. Il m'a fait confiance et m'a toujours soutenu dans bien des aspects tout au long de cette thèse.

Je souhaite remercier également Gabor Molnár avec qui j'ai beaucoup interagi, pour sa disponibilité, sa capacité à avoir des idées nouvelles enthousiasmantes et tout ce qu'il m'a appris de la physique et des techniques de caractérisation. Je remercie aussi William Nicolazzi pour les nombreuses discussions dans le bureau autour de la physique théorique et de son histoire.

J'exprime toute ma reconnaissance aux chercheurs des différentes collaborations : LAAS, CI-

RIMAT, ESRF, Université de Sopron (Hongrie) et l'Université de Sucaeva (Roumanie). Je remercie particulièrement le Professeur Philippe Demont (CIRIMAT) qui a généreusement partagé ses connaissances sur la physique des polymère et pour les caractérisations des composites et à la Chargée de Recherche Isabelle Séguy (LAAS) pour sa disponibilité et son efficacité.

Je souhaiterai remercier tous les membres, passé et présent, de l'équipe matériau moléculaire commutable. Ce fut un réel plaisir de travailler dans une équipe avec une aussi bonne ambiance, les parties de laser game me manquerons. Je remercie tous ceux avec qui j'ai pu collaborer sur les projets aux interfaces des différents domaines : Dolores Manrique, Mirko Mikolasek, Karl Ridier, Victoria Shalabaeva, Léa Godard, Constantin Lefter, Mario Piedrahita-Bello. Je remercie mon voisin de bureau pendant une bonne partie de ma thèse, Iurii Suleimanov, pour sa contribution dans mon apprentissage de l'ukrainien/russe et les nombreux bons souvenirs, "yego zdes' net".

Je souhaite également remercier vivement les stagiaires que j'ai pu encadrer qui ont su se montrer efficaces et enthousiastes : Floriane Cases, Qishun Zhou et Mario Piedrahita-Bello.

Je remercie José Sánchez Costa pour qui j'ai un grand respect, qui a participé à l'encadrement de mon stage de deuxième année de Master et qui m'a beaucoup apporté scientifiquement. J'ai pu témoigner de son sens aigu du rangement et de l'organisation qui restera pour moi un exemple à suivre (mais que je suis malheureusement encore loin d'égaler).

J'aimerais aussi remercier Lionel Rechinat, pour toutes les aides techniques apportées et pour m'avoir donné un bon apprentissage des techniques de cryogénies. Je remercie également l'ensemble des services techniques du Laboratoire, particulièrement Jean-François Meunier, Laure Vendier, Vincent Collière et Alix Sacquet.

Je souhaite remercier tous mes amis (non-exhaustivement), "Les Messieurs" Anthony et Omar pour tous ces bons moments passés ensemble. Une pensée également pour mon roux préféré Vincent qui, il y a bien longtemps, m'a orienté en direction du Sud. Je remercie Mattia Carpanetti qui m'a nourri sans états d'âmes dans les derniers mois de cette thèse et pourrait certainement ouvrir une entreprise d'accompagnement de doctorant.

Je veux remercier ma famille et mes parents qui m'ont toujours donné les moyens de réussir et m'ont encouragé dans la poursuite de mes études. Pendant ma thèse, ils ont toujours été présent à mes côtés quand il le fallait, je vous en suis très reconnaissant.

Pour finir, je souhaite remercier ma fiancée, mon soleil, Sara pour son soutien indéfectible, quelles aventures nous avons vécues ces dernières années !

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction générale	1
I Matériaux à transition de spin : principe et état de l'art	5
I.1 Le phénomène de la transition de spin	6
I.1.1 Historique	6
I.1.2 La transition de spin à l'échelle moléculaire	6
I.1.2.1 Théorie du champ cristallin	6
a) Diagramme de Tanabe-Sugano	8
b) Diagramme configurationnel	9
I.1.2.2 Aspect thermodynamique de la transition de spin	10
I.1.3 La transition de spin à l'état solide	12
I.1.3.1 La notion de "coopérativité"	12
I.1.3.2 Les différents types de transition de spin	13
I.2 Mise en forme des complexes à transition de spin	16
I.2.1 Nanoparticules à transition de spin	18
I.2.1.1 Nano-composites à transition de spin	19
I.2.1.2 Les effets de matrice	24
I.2.2 Élaborations de films à transition de spin	25
I.2.2.1 Technique d'élaboration de film	25
I.2.2.2 Les complexes à transition de spin sublimables	31
I.2.2.3 Films composites à transition de spin	38
I.3 Dispositifs basés sur les complexes à transition de spin	43
I.3.1 Dispositifs photoniques	43
I.3.2 Jonctions ou dispositifs électriques	45
I.3.3 Dispositifs mécaniques	47
I.4 Objectifs de ces travaux de thèse	48
II Les complexes à TS sublimables : synthèses, caractérisations et films minces	51

II.1	Complexes de Fe(II) à base d'unité pyrazolylborate	52
II.1.1	Synthèses des complexes	52
II.1.2	Étude des propriétés de la transition de spin	53
II.1.3	Étude par spectroscopie Raman et NIS de la dynamique du réseau cristallin	59
II.1.3.1	Étude par spectroscopie Raman	60
II.1.3.2	Étude Mössbauer inélastique (NIS)	63
II.1.4	Élaboration de films minces	66
a)	Morphologie des films	67
b)	Propriété de transition de spin des films	69
II.1.5	Intégration et mise en applications des films minces	72
II.1.5.1	Jonctions électriques commutables	72
a)	Élaboration des jonctions	73
b)	Mesures électriques	75
c)	Voltamétrie cyclique	78
II.1.5.2	Systèmes électromécaniques micrométriques (MEMS)	80
II.2	Complexe de Fe(II) à base de ligand scorpionate tris(triazolyl)Borate	83
II.2.1	Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$	84
II.2.2	Caractérisations structurales et propriétés de transition de spin	85
II.2.2.1	Structure cristalline	85
II.2.2.2	Spectroscopie Raman	96
II.2.2.3	Propriétés de transition de spin	99
II.2.3	Étude par microscopie optique des mono-cristaux	102
II.2.4	Relation structure/propriété	104
II.2.5	Élaboration de films minces et propriétés de transition de spin	106
II.2.5.1	Films minces	106
II.2.5.2	Propriétés de transition de spin des films minces	110
II.2.6	Intégration et mise en applications	112
II.2.6.1	Jonctions électriques bistables	112
a)	Élaboration des jonctions	113
b)	Mesures électriques	113
II.2.6.2	Systèmes électromécaniques micrométriques	116
II.3	Conclusion partielle	118
III	Composite à base de complexes à transition de spin et de polymères	121
III.1	Papier composite à base de complexes à transition de spin	121
III.1.1	Synthèses et caractérisations	123
III.1.2	Analyses mécaniques dynamiques	129
III.1.3	Papier thermochromique bistable	133
III.2	Composite à base de complexes à transition de spin et de polymères électroactifs	137

III.2.1	Choix du polymère électroactif et du complexe à transition de spin . . .	137
III.2.2	Préparation des échantillons	139
III.2.2.1	Synthèse de nanoparticules du complexe à transition de spin	139
III.2.2.2	Préparation du composite P(VDF-TrFE)/transition de spin . .	143
III.2.3	Morphologie des échantillons	145
III.2.4	Propriétés de transition de spin	150
III.2.5	Mesures électriques et mécaniques	156
III.3	Conclusion partielle	165
Conclusion Générale		167
A Techniques de caractérisation		173
A.1	Caractérisation des complexes à TS	173
A.1.1	Mesures magnétiques	173
A.1.2	Microscopies optiques	173
A.1.3	Spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer classique	173
A.1.4	Analyses thermiques	174
A.1.5	Spectroscopies vibrationnelles	174
A.1.6	Diffraction des rayons-X	174
A.1.7	Microscopies électroniques	175
A.2	Caractérisations des composites	175
A.2.1	Propriétés mécaniques	175
A.2.2	Propriétés électriques	175
B Complexes à TS sublimable		177
B.1	Diffraction des rayons X sur monocristal du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$.	177
B.2	Calculs NIS	179
B.3	Films minces du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$	180
Bibliographie		181
Liste des Publications		205
Résumé de la thèse		208
	Résumé	208
	Abstract	208

Introduction générale

Dans le domaine des matériaux, deux orientations scientifiques attirent particulièrement l'attention des chercheurs : la réduction de taille des matériaux et la synthèse de nouveaux matériaux intelligents. Les matériaux intelligents sont par définition des matériaux capables de changer leur propriété intrinsèque en réponse au changement de leur environnement. Ces matériaux peuvent donner lieu à de nombreuses applications et pourraient permettre de répondre à certains défis d'actualité comme par exemple la réalisation de muscles artificiels. D'autre part, la société moderne actuelle exige toujours plus de puissance de calcul de la part des ordinateurs et une miniaturisation de l'électronique grand-public. Cela a eu pour effet d'attirer l'attention sur des alternatives complémentaires aux technologies actuelles. Ainsi de nos jours, les matériaux moléculaires sont considérés pour le remplacement/complément des matériaux inorganiques semi-conducteurs conventionnels comme le silicium. En effet, la miniaturisation des dispositifs basés sur cette dernière technologie atteint des limites fondamentales. Toutefois, aller de la molécule aux dispositifs représente un défi conséquent et constitue un des enjeux actuels dans le domaine des molécules commutables.

Dans ce contexte, les complexes à transition de spin (TS) sont de bons candidats car ils peuvent commuter d'un état bas-spin (BS) vers un état haut-spin (HS) de manière réversible sous l'influence de stimuli externes comme la température, une irradiation lumineuse, l'application d'une pression, d'un champ magnétique intense ou l'absorption d'un gaz/molécule. Il en résulte une modification importante de leurs propriétés physiques : magnétique, optique, mécanique et électrique.

La transition de spin est un phénomène riche ayant permis à la communauté scientifique de s'atteler à de grands défis comme par exemple : la réduction de taille pour aller du matériau massif vers des nano-objets, la synthèse de complexes à transition de spin présentant une TS abrupte avec un large hystérèse proche de la température ambiante ou bien plus récemment l'élaboration de matériaux nanocomposites à TS. Un nouveau défi s'inscrivant dans le contexte technologique actuel, consiste à intégrer les complexes à TS dans des dispositifs. Dans cette optique, deux approches ont pu être identifiées : d'une part la synthèse de films minces de complexes à TS pour une intégration dans des dispositifs nano- et micrométriques et d'autre part, l'élaboration de matériaux composites à base de complexes à TS et de polymères qui est

une alternative de choix pour aller également vers des applications à l'échelle macroscopique. Ces deux approches permettent au final de couvrir une large gamme d'applications allant de l'échelle nanométrique jusqu'au macroscopique.

L'objectif principal de cette thèse est donc de synthétiser et de caractériser des nouveaux films et des nanocomposites de matériaux à transition de spin en vue d'applications dans des dispositifs électroniques, mécaniques et optiques. Ainsi, le manuscrit suit la logique suivante :

Le premier chapitre introduit le phénomène de la transition de spin avec un bref rappel historique. Il sera ensuite question de la description des mécanismes de conversion de spin à l'échelle d'une molécule pour aller pas à pas vers le matériau massif correspondant. Puis, les différents pré-requis et les techniques mises en œuvre pour mettre en forme ces matériaux sont présentés. Une attention particulière sera portée aux complexes à TS sublimables qui font l'objet des travaux de cette thèse. Par ailleurs, l'état de l'art sur les films composites à base de matériaux à TS sera également présenté. Pour finir nous aborderons l'intégration de complexes à TS dans des dispositifs photoniques, électroniques et mécaniques pour lesquels les principales avancées seront décrites. Cette partie introductive a permis de définir deux approches qui seront développées dans ce manuscrit dans les deux chapitres suivants.

Le deuxième chapitre est dédié aux complexes à TS sublimables et à l'élaboration de films minces pour viser des applications spécifiques en électronique et mécanique. Le premier complexe étudié $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ qui présente une TS à basse température est un bon candidat pour tenter d'intégrer des complexes à TS dans différents dispositifs. Au préalable, ce complexe à TS a été finement caractérisé, en particulier en réalisant une étude de substitution isotopique par spectroscopie Raman complétée par des mesures synchrotron en spectroscopie Mössbauer inélastique (NIS) pour notamment déterminer les paramètres de la dynamique du réseau cristallin. Les films de différentes épaisseurs à base de ce complexe seront par la suite intégrés dans des jonctions électriques et dans des dispositifs mécaniques (système micrométrique électromécanique, MEMS). Dans un deuxième temps, il sera question du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ présentant une TS centrée à 343 K. Une étude cristallographique détaillée sur mono-cristaux a été menée pour tenter de corréler les propriétés de TS avec la structure cristalline. La bonne qualité des cristaux a permis également de réaliser une étude spatio-temporelle pour observer la dynamique de propagation de la TS. Ce complexe a pu être également sublimé et intégré dans les dispositifs électroniques et mécaniques.

Le troisième chapitre se focalise sur l'élaboration de matériaux composites constitués de différents polymères et de complexes à TS. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la synthèse d'un papier composite de cellulose à base de complexe à TS, puis à l'étude par analyse mécanique dynamique (AMD) de ses propriétés mécaniques en fonction de la température. Ce matériau composite est aussi utilisé pour démontrer une preuve de concept de papier ré-inscriptible exploitant le thermochromisme du complexe à transition de spin. Les caractéristiques d'impression : capacité de ré-inscription, contraste, couleur, etc. seront abordées.

Dans un deuxième temps des matériaux nano-composites à base de polymères électroactifs (piezo-, pyro- et ferroélectrique) tel que le PVDF (poly(fluorure de vinylidène)) et son copolymère le P(VDF-TrFE) et de nanoparticules de complexe à TS ont été synthétisés, optimisés et caractérisés par de nombreuses techniques, en particulier spectroscopiques, mécaniques et électriques. Une attention particulière se portera sur l'étude des propriétés électromécaniques du composite pour tenter de mettre en évidence des synergies entre le polymère et le complexe à TS.

Finalement, une conclusion générale résume les résultats principaux obtenus et se termine sur les perspectives envisagées pour ces travaux.

Chapitre I

Matériaux à transition de spin : principe et état de l'art

Ce chapitre introductif traite le phénomène de la transition de spin et débute par un bref historique. Il sera ensuite question de la transition de spin à l'échelle d'une molécule pour aller pas à pas vers le matériau massif correspondant, tout en exploitant la théorie du champ cristallin et la théorie du champ de ligand. Les différents pré-requis et techniques de mise en œuvre pour pouvoir mettre en forme ces matériaux en vue de les intégrer dans différents types de dispositifs sont ensuite abordés. Dans ce contexte, des nanoparticules de complexe à TS de différentes tailles ont été synthétisées pour pouvoir notamment observer les conséquences de la réduction de taille des nanoparticules sur les propriétés de transition. Pour aller encore plus loin dans cette direction, des matériaux nano-composites ont été conçus dans le but de découvrir des couplages, voire des synergies entre les propriétés de TS et d'autres propriétés conférées par le deuxième constituant du composite. Il faut aussi souligner l'existence d'effets de matrices associés à ce type de nano-composites qui peuvent avoir un impact non-négligeable sur les propriétés de TS dû au caractère élastique des phénomènes collectifs dans ces matériaux. Cet impact peut aussi s'avérer être utile pour éventuellement ajuster les propriétés de TS. Dans une perspective d'application, de façon alternative ou complémentaire, des films de complexes à TS peuvent également être préparés par diverses techniques qui facilitent les possibilités d'intégration de ces matériaux dans divers processus de fabrication. Une attention particulière sera portée aux complexes à TS sublimables car la technique de déposition par sublimation présente des avantages significatifs par rapport aux autres techniques pour obtenir des films minces et homogènes. Par ailleurs, l'état de l'art sur les films composites à base de matériaux à TS sera également présenté. La trame de fond de cette partie est l'intégration de complexes à TS dans des dispositifs photoniques, électroniques et mécaniques pour lesquels les principales avancées seront décrites. Pour finir ce chapitre, les objectifs de ces travaux de thèse seront également énoncés.

I.1 Le phénomène de la transition de spin

I.1.1 Historique

Le phénomène de la transition de spin a été rapporté pour la première fois en 1931 par Cambi *et al.* [1, 2] qui ont identifié un comportement magnétique anormal dans une série de complexes de Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate. Vingt-cinq ans plus tard, en 1956, la notion d'équilibre de spin est évoquée par Griffith [3] puis en 1959, cette notion a été décrite dans le cadre des complexes de Ni(II) par un faible écart énergétique entre les niveaux électroniques singulet et triplet [4]. Les auteurs font alors l'hypothèse d'un peuplement thermo-induit de l'état triplet qui pourrait conduire à une conversion de spin entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. En 1961, cette hypothèse est confirmée expérimentalement par Stouffer *et al.* avec une mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [5]. En 1964, Baker et Bobonich ont par la suite mis en évidence la première transition de spin à l'état solide du complexe de Fe(II) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [6] qui a depuis été le sujet de nombreuses études. Notamment les premières mesures calorimétriques de la transition de spin ont été réalisées par Sorai et Seki [7] et les premières mesures de la transition de spin par absorption Mössbauer par König et Madeja.[8] Toujours en 1964, dans le cadre de la théorie du champ de ligands, la notion de transition de spin ("spin-crossover") est introduite par Ewald *et al.* [9] qui se sont appuyés sur les diagrammes de Tanabe-Sugano [10] dans lesquels apparaît le croisement des courbes d'énergie des états électroniques $^5\text{T}_2$ et $^1\text{A}_1$ en fonction de l'énergie du champ de ligands. Il est alors établi qu'un changement d'état de spin des complexes est possible lorsque les énergies du champ de ligands et d'appariement des électrons des orbitales d sont comparables. Ce phénomène est depuis communément appelé "transition de spin", et a été caractérisé pour une grande variété de complexes métalliques. Il a pu être observé dans les complexes des métaux de transition de configuration électronique allant de d^4 à d^7 comme les ions Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Mn(II), Mn(III), l'ion Fe(II) ayant été sujet au plus grand nombre d'études à ce jour [11]. Ces études utilisent principalement la température pour induire la transition de spin, mais d'autres types de stimuli peuvent être utilisés. Notamment la lumière, l'effet LIESST ("Light-Induced Excited Spin State Trapping") a été mis en évidence par Decurtins *et al.* [12] en 1984. Cet effet consiste à piéger à basse température sur excitation lumineuse un état excité métastable haut-spin. Les autres stimuli utilisés sont la pression [13], les rayons X [14, 15], les champs magnétiques intenses,[16] , et l'adsorption/désorption de molécules. [17, 18]

I.1.2 La transition de spin à l'échelle moléculaire

I.1.2.1 Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin peut être employée afin de comprendre l'origine du phénomène de la transition de spin. Dans ce contexte, la théorie du champ cristallin offre une

description qualitative de la conversion de spin. Dans cette théorie, l'interaction entre le centre métallique et les ligands est considérée comme principalement électrostatique. L'ion métallique est chargé positivement, tandis que les ligands jouent le rôle de charges négatives. La distribution des charges des ligands détermine la symétrie du champ électrostatique extérieur qui va agir sur le métal de transition et entraîner la levée de dégénérescence [19].

L'exemple le plus souvent utilisé est celui de l'ion Fe(II) libre qui a les niveaux d'énergie électronique de ses cinq orbitales 3d dégénérées. L'ion Fe(II) est placé dans un champ de géométrie octaédrique parfaite, formé par six ligands chargés négativement. Les électrons du centre métallique subissent des forces répulsives de la part des ligands (voir figure I.1). D'après la théorie du champ cristallin, le peuplement des orbitales d va être gouverné par la minimisation de l'énergie électrostatique. La conséquence est une levée de dégénérescence partielle des niveaux d'énergie en un niveau de basse énergie t_{2g} composé des trois orbitales non-liantes dégénérées : d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et un niveau de plus haute énergie e_g composé des deux orbitales anti-liantes dégénérées d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (voir figure I.2). L'écart d'énergie entre ces deux niveaux Δ_0 est déterminé par la force du champ de ligands (aussi appelée éclatement du champ cristallin) qui vaut $10Dq$. Dq est un paramètre semi-empirique associé à la force du champ cristallin qui dépend de la distance métal-ligand (r) et de la distribution des charges de l'ion métallique.[19] Il est possible de décomposer les énergies des niveaux t_{2g} et e_g en deux contributions : un champ sphérique qui a pour effet d'élever l'énergie des niveaux électroniques de l'ion libre d'une valeur $E_{\text{sphérique}}$ et une contribution associée à l'abaissement de la symétrie et donc à la levée partielle de dégénérescence. On obtient ainsi respectivement pour l'état t_{2g} et e_g , $E_{t_{2g}} = E_{\text{libre}} + \Delta E_{\text{sphérique}} - \frac{4}{10} \times \Delta_0$ et $E_{e_g} = E_{\text{libre}} + \Delta E_{\text{sphérique}} + \frac{6}{10} \times \Delta_0$. avec E_{libre} l'énergie du niveau d'énergie des orbitales de l'ion libre.

Ce modèle relativement simple permet d'expliquer la levée de dégénérescence des orbitales d , cependant, il est inadapté dans le cas de ligands non-chargés. Il est alors possible de considérer une autre théorie : la théorie du champ de ligands qui utilise la théorie des orbitales moléculaires (OM) appliquée à un centre métallique dans un complexe octaédrique. La prise en compte des liaisons covalentes de type σ et π , entre le métal et les ligands, conduit à une levée de dégénérescence similaire à celle trouvée avec la théorie du champ cristallin [20].

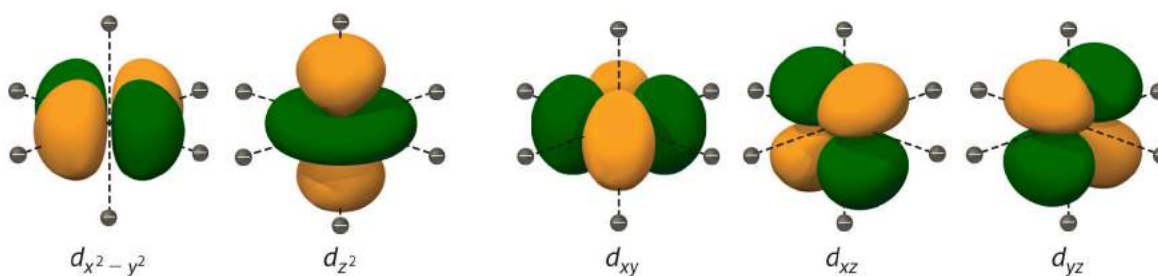


Figure I.1 – Orbitale 3d du Fe(II) dans une configuration octaédrique.

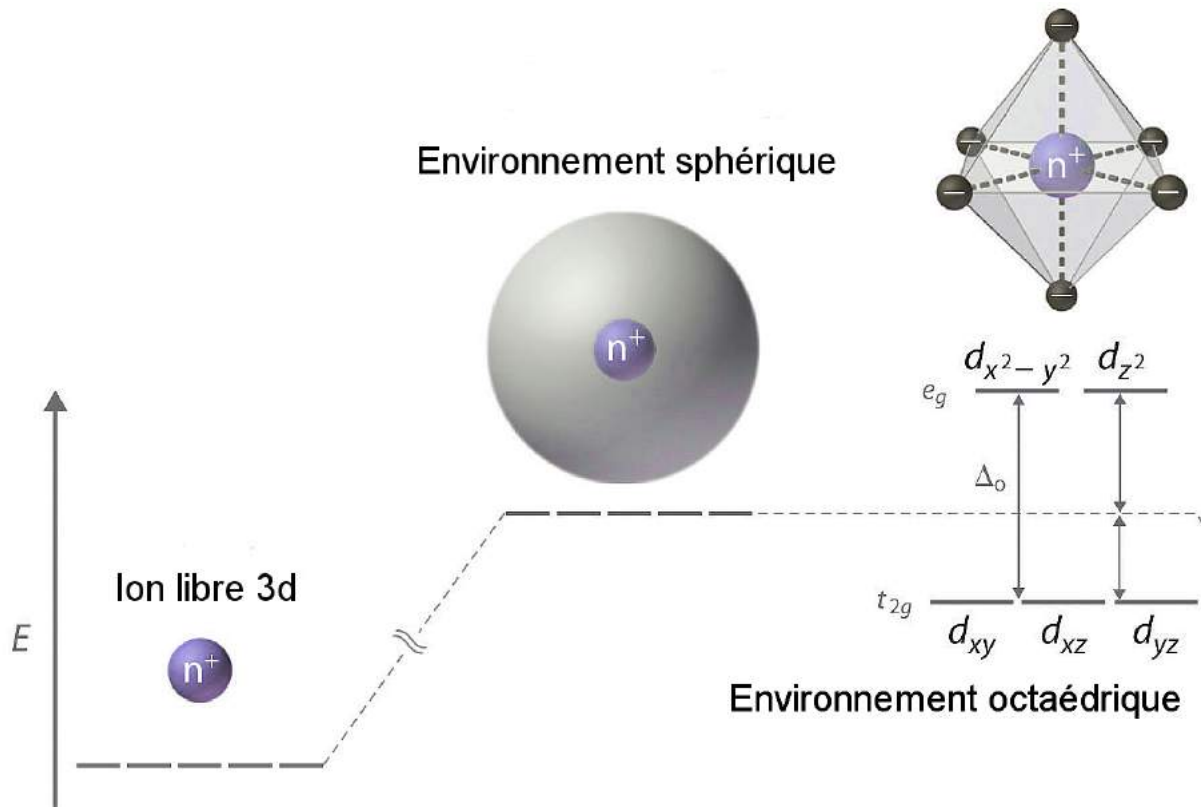


Figure I.2 – Représentation schématisée de la levée partielle de dégénérescence des orbitales 3d dû à la présence d'un champ cristallin octaédrique.

Au sein de la molécule, deux effets principaux entrent en compétition. D'une part, les électrons tendent à occuper les orbitales d selon la règle de Hund en fonction de l'énergie d'appariement des électrons Π . D'autre part, ils tendent à remplir le niveau t_{2g} , de plus basse énergie. Cette compétition a pour conséquence l'existence possible de deux états fondamentaux :

- Si $10Dq \gg \Pi$, les électrons remplissent en priorité les orbitales t_{2g} , et ainsi ne respectent pas la règle de Hund. C'est l'état Bas-Spin (BS), dans le cas du Fe(II), il s'agit d'un état diamagnétique avec un spin $S = 0$ ($r_{BS} \approx 2.0 \text{ \AA}$).
- Si $10Dq \ll \Pi$, c'est un état haut spin (HS) respectant la règle de Hund suivant laquelle les électrons peuplent un maximum d'orbitales. Dans le cas du Fe(II), il s'agit d'un état paramagnétique $S = 2$. De plus, du fait de l'occupation des orbitales anti-liantes e_g , la distance métal-ligand est supérieure celle de l'état BS ($r_{HS} \approx 2.2 \text{ \AA}$).

a) Diagramme de Tanabe-Sugano

Le diagramme de Tanabe-Sugano (voir figure I.3) montre pour une configuration électronique donnée comment les états électroniques de l'ion libre se partagent en niveaux fondamentaux et excités sous l'influence du champs de ligands [10]. Dans notre cas, il représente l'énergie des termes spectroscopiques de l'ion Fe(II) de configuration électronique d^6 dans

un champ octaédrique en fonction de la force du champ de ligands. Lorsque le champ de ligands est nul l'état fondamental d'un ion libre est l'état 5D . Sous l'effet d'un champ de ligands faible ($10Dq \ll \Pi$), l'état haut spin $^5T_{2g}$ devient l'état fondamental jusqu'à la valeur seuil de l'énergie du champ de ligands Π . A partir de cette valeur, ou sous l'application d'un champ de ligands fort ($10Dq \gg \Pi$), l'état bas spin $1A_{1g}$ est stabilisé et devient l'état fondamental. Le phénomène de transition de spin ne peut exister que lorsque l'énergie d'appariement des électrons Π est encadrée par l'énergie du champ de ligands dans les deux états de spin tel que $10Dq^{\text{HS}} < \Pi < 10Dq^{\text{BS}}$.

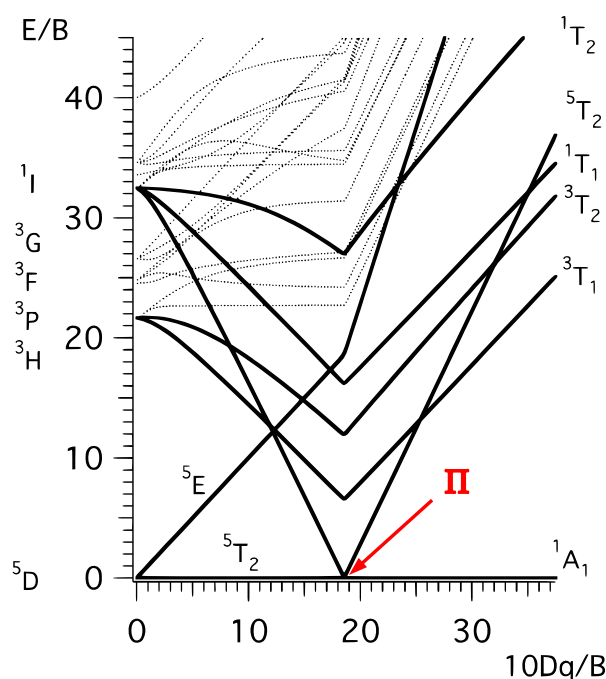


Figure I.3 – Diagramme de Tanabe-Sugano donnant l'énergie et le terme spectroscopique des états électroniques en fonction de l'énergie du champ de ligands ($10Dq$) en unité de paramètre de Racah de répulsion électronique B pour un ion métallique de configuration électronique d^6 dans un champ de ligands octaédrique.[10]

b) Diagramme configurationnel

Le passage d'un état électronique à un autre a pour conséquence un changement de ses distances fer–ligands. L'état HS de la molécule est caractérisé par des distances Fer–ligand plus importantes que celles de l'état BS du fait de la présence de deux électrons sur les orbitales anti-liantes e_g , qui déstabilisent la liaison fer–Ligand et repousse les orbitales des ligands. Dans l'exemple d'un complexe avec une sphère de coordination FeN_6 , cette différence de distance Fer–ligand est d'approximativement $\Delta r_{\text{BS-HS}} = r_{\text{HS}} - r_{\text{BS}} \approx 0.2$ avec $r_{\text{BS}} \approx 2.0 \text{ \AA}$ et $r_{\text{HS}} \approx 2.2 \text{ \AA}$ [19]. Cette variation suggère une différence importante entre les deux configurations électroniques en terme de modes de vibrations de la molécule. Dans l'approximation d'un mode de vibration harmonique unique, l'inégalité $\nu_{\text{HS}} < \nu_{\text{BS}}$, où ν_{HS} et ν_{BS} représentent respectivement

la fréquence de vibration intramoléculaire caractéristique de l'état HS et de l'état BS. Dans un diagramme configurationnel, les deux états moléculaires peuvent être représentés par deux potentiels adiabatiques dont les minima sont décalés à la fois en terme d'énergie et de distance métal-ligand et dont la concavité dépend directement de la fréquence de vibration des modes de respiration de l'octaèdre (constante de raideur d'un ressort k) (voir figure I.4).[21] Le minimum d'un puit E^0 est défini par l'énergie du niveau de point zéro, et est égal à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie vibrationnelle à température nulle : $E^0 = E_{el} + E_{vib}$. Pour qu'il y ait transition de spin, il est nécessaire que la différence énergétique entre les énergies du niveau de point zéro des deux états soit du même ordre de grandeur que l'énergie d'excitation thermique : $\Delta E_{HB}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0 \approx k_B T$. À haute température, c'est généralement l'état HS qui devient le plus stable. Ce phénomène est dû à la contribution entropique plus importante dans l'état HS qui a deux principales origines : une origine électronique due à une dégénérescence plus élevée dans l'état HS et une origine vibrationnelle due aux fréquences de vibrations plus faibles et donc à une densité d'états vibrationnels plus importante dans l'état HS. La transition de spin thermo-induite est donc un phénomène gouverné par l'entropie.

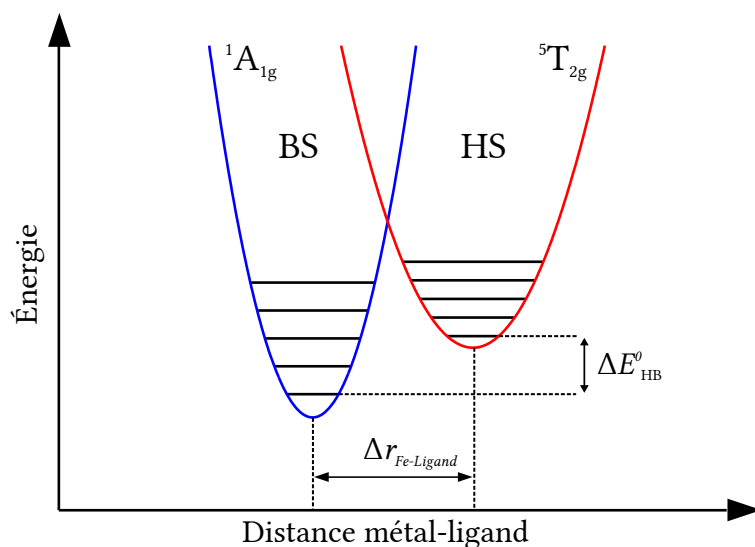


Figure I.4 – Représentation schématique du diagramme configurationnel d'un complexe de Fe(II). Les deux états de spin sont représentés par deux puits de potentiel harmoniques à température nulle.

I.1.2.2 Aspect thermodynamique de la transition de spin

La transition de spin thermo-induite d'un ensemble de molécules à TS sans interaction peut être assimilée thermodynamiquement à une solution régulière qui présente une transition de phase. Dans les conditions normales de température et de pression, la transition de spin correspond à un équilibre entre les phases bas-spin (BS) et haut-spin (HS). La fonction thermodynamique pertinente est l'enthalpie libre de Gibbs G . À pression constante, la différence d'enthalpie libre de Gibbs entre l'état HS et l'état BS ($\Delta G = G_{HS} - G_{BS}$) s'écrit de la manière

suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.1})$$

où ΔH et ΔS sont respectivement la différence d'enthalpie ($H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$) et la différence d'entropie ($S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$) entre les deux états de spin du système. La température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle les proportions des molécules dans l'état HS et dans l'état BS sont égales est définie par $\Delta G = 0$. Cette température s'écrit sous la forme suivante :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{I.2})$$

ΔH se décompose en deux contributions, une contribution électronique ΔH_{el} et une contribution vibrationnelle ΔH_{vib} qui sont parfois difficiles à dissocier.

De manière similaire, la différence d'entropie possède comme contributions majoritaires deux parties distinctes, une contribution électronique ΔS_{el} et une contribution vibrationnelle ΔS_{vib} . La contribution électronique ΔS_{el} est elle-même divisée en deux parties, l'une prenant en compte les changements de multiplicité de spin ΔS_{el}^{spin} et une autre tenant en compte les moments orbitaux ΔS_{el}^{orb} . Ces deux différences d'entropie s'écrivent en fonction de la multiplicité des spins et des orbitales dans les deux états de spin de la manière suivante :

$$\Delta S_{el}^{spin} = \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2S_{\text{HS}} + 1}{2S_{\text{BS}} + 1} \right) \quad (\text{I.3})$$

$$\Delta S_{el}^{orb} = \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2L_{\text{HS}} + 1}{2L_{\text{BS}} + 1} \right) \quad (\text{I.4})$$

avec \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro et k_B la constante de Boltzmann. Dans le cas de l'ion Fe(II) dans une géométrie octaédrique parfaite, la transition de l'état BS vers l'état HS donne $\Delta S_{el}^{spin} = R \ln(5) = 13.38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cependant, la géométrie octaédrique parfaite est inhabituelle pour ce type de complexe ainsi la dégénérescence orbitale est en général levée, ΔS_{el}^{orb} devient négligeable et $\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin}$. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la variation d'entropie à la température de transition peut être estimée par des mesures de calorimétrie [22, 23] qui donnent typiquement une variation de ΔS entre 40 et 80 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont nettement supérieures au ΔS_{el} , et cette différence entre ΔS et ΔS_{el} est attribuée à la contribution de l'entropie vibrationnelle ΔS_{vib} . Cette contribution provient principalement de la variation des modes d'élongation dû à l'augmentation des distances métal-ligand et des modes de distortion de l'octaèdre et peut être mesurée à l'aide de spectroscopies vibrationnelles.[24–26] La dégénérescence d'origine vibrationnelle est plus grande dans l'état HS que dans l'état BS en raison d'une densité d'état plus grande dans cet état basse température.

Pour conclure, la transition de spin peut être résumée d'un point de vue de la thermodynamique à l'aide des équations (I.1) et (I.2) si :

– $T < T_{1/2}$ alors $\Delta H > T\Delta S$ et $G_{\text{BS}} < G_{\text{HS}}$, le terme enthalpique est dominant, l'état stable

est donc l'état BS.

- $T > T_{1/2}$ alors $\Delta H < T\Delta S$ et $G_{BS} > G_{HS}$, le terme entropique devient dominant, l'état stable est donc l'état HS.
- $T = T_{1/2}$ alors $\Delta H = T\Delta S$ et $G_{BS} = G_{HS}$, les termes enthalpique et entropique sont égaux, il y a un équilibre entre les deux phases, appelé équilibre de spin.

Nous constatons donc que grâce au terme entropique l'énergie libre est stabilisée ou déstabilisée par la diminution/augmentation du paramètre température et nous pouvons conclure que l'entropie peut être considérée comme étant le moteur de la TS si celle-ci est thermoinduite.

I.1.3 La transition de spin à l'état solide

I.1.3.1 La notion de "coopérativité"

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas d'une molécule isolée, puis d'un ensemble de molécules sans interactions comme, par exemple, dans un environnement dilué où les interactions intermoléculaires sont le plus souvent négligeables. Un ensemble de molécules à transition de spin en milieu dilué sera donc traité comme un ensemble de molécules isolées. Ainsi, la conversion de spin suivra une statistique de type Boltzmann. Cependant, dans le cas d'un matériau massif, les interactions entre les molécules ne peuvent plus être négligées.

La théorie la plus largement acceptée pour décrire l'origine physique des interactions intermoléculaires a été développée par Spiering *et al.* [27, 28] en utilisant la théorie élastique qui décrit la coopérativité comme une conséquence des différents désaccords de maille des molécules HS et BS dans le réseau cristallin et le changement associé de son énergie élastique (voir figure I.5). Dans le cas d'un réseau cristallin (et plus généralement dans le cas d'un matériau massif), le changement des propriétés d'une molécule lors de la transition de spin a des répercussions importantes sur son environnement propre mais également, à plus grande échelle, sur l'ensemble du réseau de molécules. La transition d'une molécule vers l'état HS (BS) dans un réseau dans l'état BS (HS) implique une déformation locale importante du fait de l'expansion (contraction) du volume de la molécule. La molécule HS (BS) subit alors une contrainte de compression (tension) de la part de ses voisines qui tend à provoquer le retour de la molécule vers son état d'origine. Ces mécanismes d'origines élastiques vont induire un effet collectif et, lorsqu'ils sont suffisamment forts, provoquer une transition de spin du premier ordre. D'un point de vue microscopique, les deux ingrédients jouant un rôle clé sont la force des interactions entre les molécules et le nombre d'interactions qui agissent sur chaque molécule. Dans le domaine de la transition de spin, la coopérativité d'un matériau représente l'ensemble de ces mécanismes d'interactions intermoléculaires élastiques.[29] D'un point de vu macroscopique, les deux paramètres clefs sont le changement de volume ($\Delta V/V$) et la compressibilité du réseau cristallin.

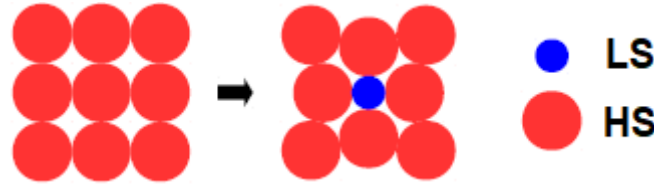


Figure I.5 – Représentation schématique du désaccord de maille d'une molécule dans l'état BS située au centre d'un réseau HS.

I.1.3.2 Les différents types de transition de spin

Par convention, une courbe de transition de spin thermique est représentée par la fraction de molécules dans l'état HS (n_{HS}) en fonction de la température. Dans l'exemple d'un matériau à transition de spin composé de N molécules, à une température et une pression données, il y aura N_{HS} molécules dans l'état HS et N_{BS} dans l'état BS. La fraction haut-spin n_{HS} est définie de la manière suivante :

$$n_{\text{HS}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N_{\text{HS}} + N_{\text{BS}}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N} \quad (\text{I.5})$$

La figure I.6 met en évidence les cas les plus fréquemment observés dans les matériaux à transition de spin. Jusque dans les années 1960, les conversions de spin observées étaient graduelles [5, 30] (figure I.7a, un exemple est représenté sur la figure I.6a). En règle générale, les conversions de spin sont caractéristiques des matériaux où les interactions entre centres métalliques sont faibles. Chaque centre métallique subit alors le changement d'état de spin indépendamment de ses voisins.

La première transition de spin abrupte a été observée en 1964 par Baker et Bobonich [6] sur le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (figure I.7b), et confirmée en 1967 par König et Madeja [32]. Cette transition du premier ordre est représentée sur la figure I.6b. Elle a été attribuée aux interactions intermoléculaires d'origine élastique présentes dans le matériau et la notion de système coopératif fut introduite [33, 34].

Pour des systèmes très coopératifs, on observe l'apparition d'une transition de phase du premier ordre accompagnée d'un cycle d'hystérésis (figure I.6c), avec des températures $T_{1/2}^{\uparrow}$ et $T_{1/2}^{\downarrow}$ (pour lesquelles $n_{\text{HS}} = 1/2$) représentant respectivement les températures de transition pour une transition BS→HS et HS→BS. La première observation d'un cycle d'hystérésis sur une courbe de transition de spin thermique a été observée sur le composé $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ en 1976 par König et Ritter [35] (figure I.8a). Les interactions intermoléculaires fortes conduisent à une forte instabilité des états mélanges provoquant la création d'une barrière d'énergie entre les deux phases pures et ainsi l'apparition d'un état métastable.

Il a aussi été mis en évidence une transition de spin en plusieurs étapes (figure I.6e). La première transition de spin en deux étapes fut observée en 1982 par Köppen *et al.* [36] pour un complexe de Fe(II) $[\text{Fe}(2\text{-picolylamine})_3]\text{Cl}_2$ (figure I.8b). Ces transitions restent moins

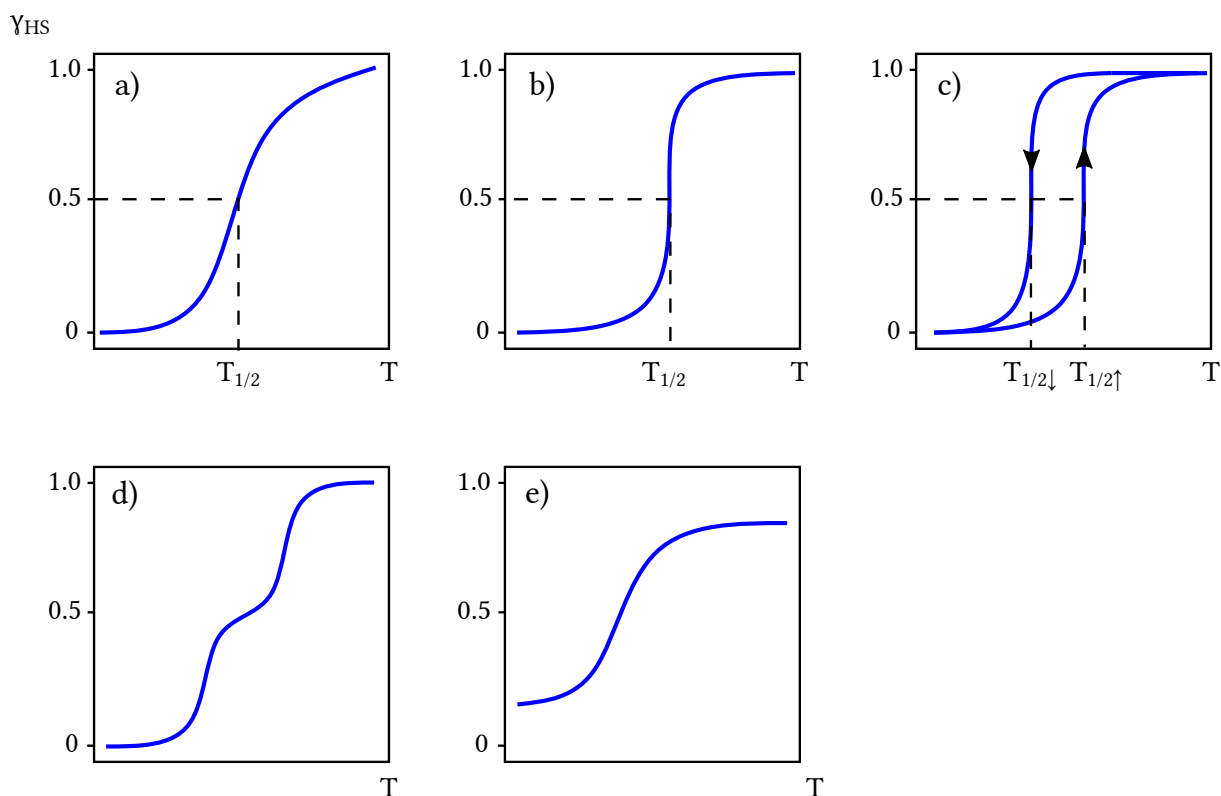


Figure I.6 – Principaux types de transitions de spin thermiques [31], représentant la fraction HS ($\chi_{\text{HS}} \equiv n_{\text{HS}}$) en fonction de la température : (a) transition de spin graduelle, (b) transition de spin incomplète, (c) transition de spin abrupte, (d) transition de spin avec cycle d'hystérésis, (e) transition de spin en deux étapes.

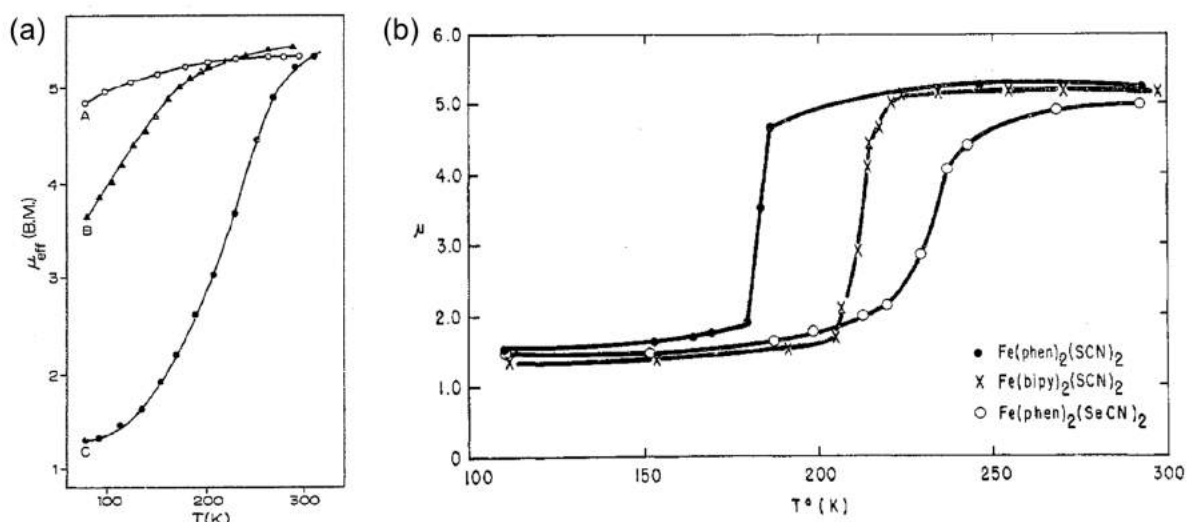


Figure I.7 – Dépendance en température du moment magnétique (a) des complexes $[\text{Fe}(\text{pyben})_3](\text{A})_2$ avec $\text{A} = \text{NO}_3^-$ (A), Br^- (B) et ClO_4^- (C) présentant des conversions de spin.[30] (b) du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ présentant une transition de spin abrupte.[6]

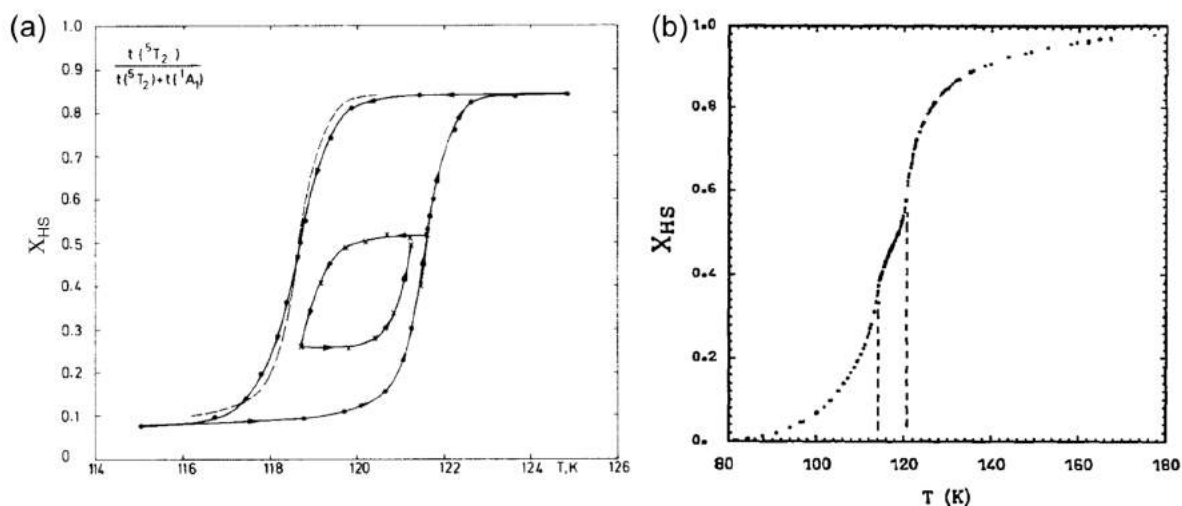


Figure I.8 – Variation en température de la fraction HS (a) du complexe $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ présentant une TS abrupte avec hystérèse.[35] (b) du complexe $[\text{Fe}(2\text{-picolylamine})_3]\text{Cl}_2$ premier exemple d'une TS en plusieurs étapes.[36]

fréquentes et peuvent avoir diverses origines. Elles peuvent provenir par exemple de la présence de deux sites cristallins distincts [37] (figure I.9a). Ce phénomène existe aussi dans les systèmes polynucléaires (systèmes composés de molécules à transition de spin possédant plusieurs centres métalliques à transition de spin) pour lesquels l'environnement de chaque ion métallique est identique. La transition de spin d'un des centres métalliques induit des distorsions dans la molécule et rend la TS des centres métalliques associés moins favorable.[38]

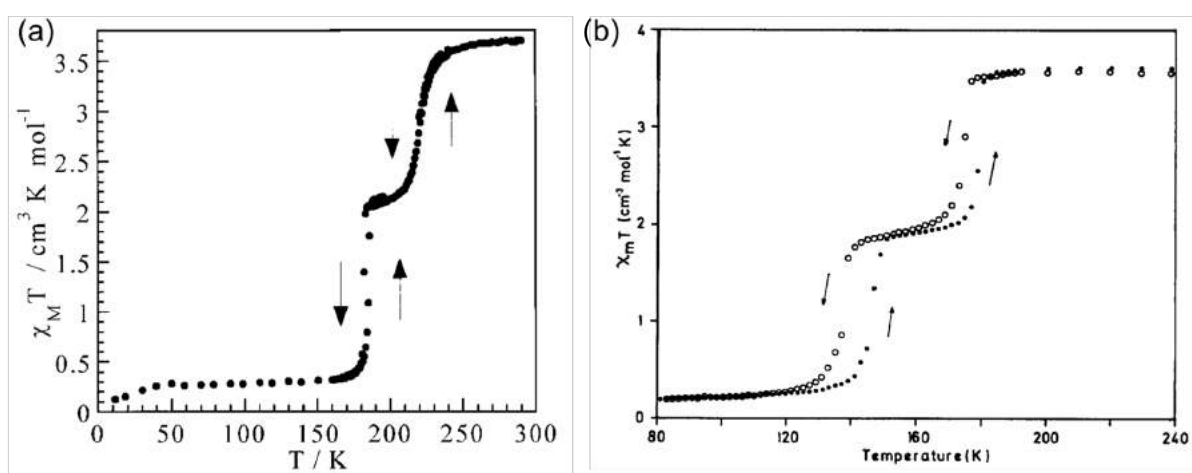


Figure I.9 – TS en deux étapes (a) provenant de deux sites cristallographiques distincts[37] (b) avec un seul site cristallinique [39]

Ce type de transition peut être aussi observé pour des matériaux à transition de spin avec des molécules mononucléaires comportant un seul site cristallinique (figure I.9).[39] Cette transition en deux étapes a été interprétée comme une compétition entre une interaction à

courte portée, qui a tendance à favoriser des paires de sites cristallographique HS-BS, et une interaction longue portée qui tend à favoriser une phase homogène.[40]

I.2 Mise en forme des complexes à transition de spin

Kahn et collaborateurs sont parmi les premiers à avoir soulevé ces questions de mise en forme dans l'article référence de 1998 [41] où il était question d'utiliser les complexes à transition de spin dans des dispositifs d'affichage en utilisant le changement de couleur associé à la TS. Par la suite des applications envisageables ont été discutées dans la série des "Topics in Current Chemistry" en 2004 [31] en identifiant des applications cibles :

- Les dispositifs d'affichage utilisant le thermochromisme de la TS.
- Les dispositifs de stockage d'information exploitant l'effet mémoire des complexes à TS (Hystérèse).
- Dans l'électronique moléculaire exploitant le changement des propriétés magnétiques et/ou de conductivité électrique.

Depuis, le nombre de preuves de concept de dispositifs intégrant des complexes à TS a progressé ces 10 dernières années, dû notamment à l'amélioration des connaissances dans le domaine des complexes à TS associée aux nouveaux outils et aux développements des nanotechnologies.

Après avoir discuté du phénomène de la transition de spin et des différents types de transition liés à la force de la coopérativité entre molécules, il est possible de distinguer des archétypes de transition de spin requis pour aller vers des applications technologiques spécifiques. Ainsi, une transition de spin abrupte avec une large hystérèse permet d'exploiter l'effet mémoire des complexes à TS. D'autre part, une conversion de spin graduelle associée à l'effet thermochrome peut être exploitée comme sonde de température ou de pression.[42] Un des avantages des complexes à TS réside dans leur versatilité, c'est à dire qu'il est possible d'avoir accès à une large gamme de température de transition de spin contrairement à d'autres matériaux à transition de phase comme l'oxide de Vanadium (VO_2)[43] et les alliages à mémoire de forme.[44] Deux caractéristiques des complexes à TS particulièrement recherchées et étudiées sont : une transition de spin proche de la température ambiante, et l'hystérèse thermique. La compréhension de l'effet mémoire associé à l'hystérèse ainsi que la synthèse de complexe à TS ayant une large hystérèse proche de la température ambiante ont été les principales motivations de la recherche sur la TS ces dernières années même si obtenir une transition de spin à une température donnée représente un défi d'ingénierie moléculaire.

Un bon exemple qui illustre cette versatilité est la famille des complexes de Fe(II) 1D de formule $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3][\text{A}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec R-trz = 1,2,4-triazole substitué en position 4, et A = anion monovalent) dont seulement un faible nombre de complexes présente une TS proche et au dessus de la température ambiante.[45] Différentes propriétés de transition de spin (température,

hystérèse) [46, 47] ont été observées en fonction :

- de la nature des ligands (R-trz)
- de la nature des contre-ions
- de l'introduction de contraintes stériques sur la chaîne 1D
- des espèces non-coordinées (anions, solvant) permettant de moduler les interactions dans le réseau cristallin.

Seul un faible nombre de complexes de cette famille reportés dans le tableau I.1 présentent des propriétés de transition de spin abruptes et proches de la température ambiante avec une hystérèse significative (≥ 10 K) : $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Htrz = 4-H-1,2,4-triazole), [48], $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Tos})_2$ (NH2-trz = 4-amino-1,2,4-triazole), [49] $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$ [50], $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](2\text{-ns})_2$ (2-ns = 2-naphtalene sulfonate) [51] et $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole), [52]. Récemment Dîrtu *et al.* [53] ont synthétisé une série de complexe de formule $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{A})_2$ ($\alpha\text{EtGlytrz}$ = ethyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl-acetate, A = anion) avec différents contre-ions et molécules de solvant avec majoritairement des transitions de spin proches de la température ambiante. Plus particulièrement le complexe $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{NO}_3)_2$ présente une transition de spin avec $T_{1/2}^\uparrow = 338$ K et $T_{1/2}^\downarrow = 278$ K qui correspond à une hystérèse de 60 K. Cependant, seul ce dernier complexe et le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ présentent des boucles d'hystérèse suffisamment larges pour une application dans des dispositifs d'affichage ou pour le stockage d'information. [54]

Tableau I.1 – Tableau récapitulatif des complexes à TS de formule $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3][\text{A}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ayant des propriétés de transition de spin abruptes et proches de la température ambiante avec une hystérèse significative (≥ 10 K).

Complexe	$T_{1/2}^\uparrow$ / K	$T_{1/2}^\downarrow$ / K	Hystérèse / K	Refs.
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{tos})_2$	296	279	17	[49]
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](2\text{-ns})_2$	297	283	14	[51]
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$	320-305	310-275	≥ 10	[50]
$[\text{Fe}(\text{H-trz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	327	278	49	[48]
$[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$	295	285	10	[52]
$[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{NO}_3)_2$	338	278	60	[53]

De plus, l'ensemble de ces propriétés très intéressantes ne peut être exploité dans des applications que si les matériaux sont bien intégrés dans les dispositifs. La mise en forme des molécules à transition de spin s'avère donc être une étape clé dans la réalisation de dispositifs tout comme leurs intégrations dans les processus de fabrication. En effet, nous avons assisté récemment à de grandes avancées dans la synthèse de nanomatériaux à TS sous des formes différentes comme des couches minces qui peuvent être nano-structurées, des nanoparticules, des nano-hétérostructures et des nanocomposites avec une volonté grandissante d'intégrer ces matériaux dans des dispositifs. Ces développements seront discutés dans les parties suivantes.

I.2.1 Nanoparticules à transition de spin

Les premiers travaux allant dans le sens d'un développement de dispositifs de stockage de l'information réalisés par Kahn et Martinez [41] ont souligné la nécessité de réduire la taille des objets à transition de spin. Ainsi des efforts considérables ont été déployés ces 15 dernières années avec pour but de synthétiser des nano-objets. De nos jours, différentes voies de synthèse ont été exploitées pour obtenir des nanoparticules à base de ces matériaux :

- La précipitation de particules en présence d'un agent stabilisant : un surfactant, un polymère ou bien un excès de ligands. [55, 56]
- la croissance multi-étapes de particules à l'intérieur d'une matrice solide : silice, gel ou bien (bio)polymère. [57, 58]
- et pour finir la synthèse dans des micelles inverses qui reste l'approche la plus utilisée.[59–67]

La technique des micelles inverses consiste à préparer des micro-émulsions indépendantes contenant chacune les différents réactifs qui sont constituées de surfactant, d'une phase polaire (généralement l'eau), et d'une phase huileuse définissant ainsi un système ternaire. Les microémulsions sont mélangées sous forte agitation, il se produit alors un échange micellaire entraînant la synthèse du complexe dans un environnement confiné. Ces micelles inverses font donc office de nano/micro-réacteurs permettant la synthèse de nano/micro-objets de manière contrôlée (voir figure I.10). Avec ces techniques, des nanoparticules de complexe à TS de différents types (moléculaire, polymère de coordination), morphologies (bâtonnet, cube, sphérique) et tailles allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètre ont été synthétisées.

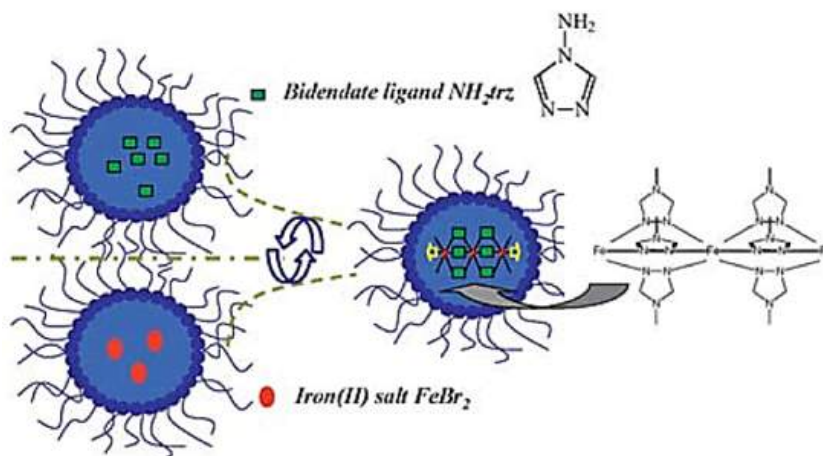


Figure I.10 – Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules avec la technique des micelles inverses.[61]

Les premières nanoparticules à transition de spin reportées sont issues de la famille des complexes Fe(II) triazole. Elles ont été synthétisées par Létard *et al.* [59] en 2004 pour le

composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$ à l'aide de la technique des micelles inverses.[59, 61] Les auteurs ont pu observer la présence d'un cycle d'hystérésis thermoinduit dans des nanoparticules d'approximativement 70 nm de diamètre. En 2007, toujours dans la famille des triazoles, des nanoparticules d'environ 15 nm du composé $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été synthétisées par Coronado *et al.* [60]. Les auteurs ont pu observer la présence d'un cycle d'hystérésis de 43 K. Par la suite, en 2010, ils ont réussi à synthétiser des nanoparticules de 6 nm qui présentent une hystérèse réduite de 29 K.[68]. Une autre grande famille de complexes sujet à beaucoup d'études, est celle des clathrates de Hofmann. [62, 63, 67]

Suite aux premières études, il a été observé que la réduction de la taille des particules, entraîne une modification des propriétés de transition de spin des nano-objets qui peut s'expliquer par des phénomènes de surfaces et/ou de confinements.[69] Expérimentalement, il a été prouvé que la diminution de la taille des particules pouvait avoir des conséquences importantes sur la bistabilité des matériaux, jusqu'à la perte de l'effet mémoire, sur les fractions résiduelles et sur les températures de transition de spin. Par exemple, dans le cas d'une transition de spin thermo-induite, cela peut mener à une modification de la température de transition de plusieurs dizaines de Kelvins (voir figure I.11).

D'autres études ont pu montrer une conservation du cycle d'hystérésis dans des nano-objets de tailles inférieures à 5 nm [57, 58, 67, 68, 70, 71] ce qui représente une perspective encourageante pour l'utilisation de ces nano-objets dans des dispositifs. En effet, un atout majeur des particules à TS réside dans le fait qu'elles peuvent être re-dispersées dans un solvant/polymère pour former des films minces [72] et couplées avec certaines techniques de fabrications pour obtenir des nanostructures [73–75] ou bien encore être associées à des polymères pour synthétiser des matériaux nano-composites I.2.1.1.

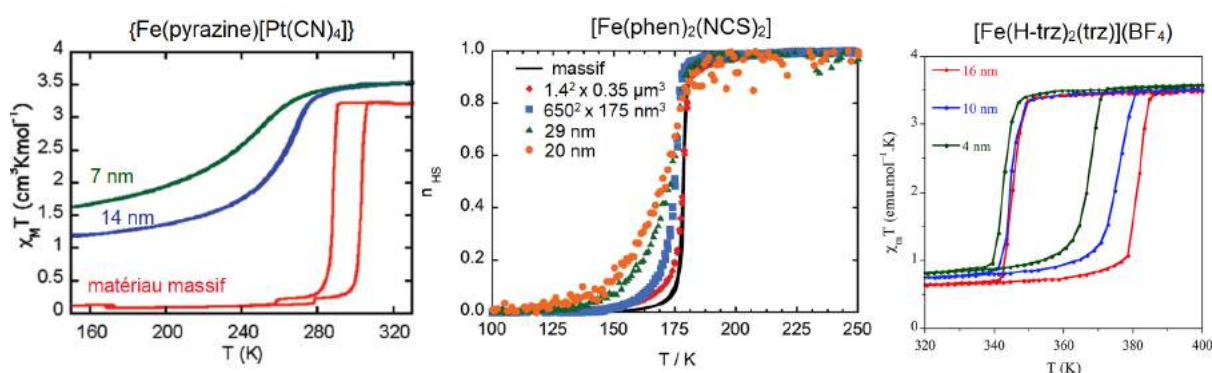


Figure I.11 – Courbe de transition de différents complexes à TS illustrant l'évolution des propriétés de transition avec la taille. [56, 62, 71]

I.2.1.1 Nano-composites à transition de spin

Un matériau composite est un matériau hétérogène fait de deux constituants (ou plus) ayant des propriétés physiques et/ou chimiques nouvelles par rapport aux composants isolés.

Un nano-composite est un composite dans lequel une des phases a au moins une dimension inférieure ou égale à 100 nm.

Un des premiers nanocomposites à TS a été préparé par Larionova *et al.* [57] en synthétisant des nanoparticules de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})]\}$ de 2-3 nm en utilisant le chitosan, un biopolymère comme matrice. Le chitosan est constitué de pores de tailles homogènes et possède des fonctions amines qui permettent la croissance de particules avec une faible distribution de taille (voir figure I.12). Par la suite, d'autres nano-composites résultant de la synthèse de nanoparticules utilisant un polymère (surfactant) comme agent de confinement pendant la synthèse ont été obtenus. Par exemple, Martínez *et al.* [76] ont synthétisé des nanoparticules du polymère de coordination 2D $[\text{Fe}(3\text{-Fpy})\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, et $3\text{-Fpy} = 3\text{-fluoropyridine}$) dans le PVP. Les nanoparticules de 70 nm ainsi formées sont recouvertes de surfactant et présentent une transition de spin plus graduelle et à plus basse température que les particules sans surfactant. Tokarev *et al.* [65] ont préparé des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{tos})_2$ ($\text{tos}^- = \text{anion p-toluene sulfonate}$) par la technique des micelles inverses. La solution de micelles inverses est ensuite évaporée sous vide pour éliminer le solvant et obtenir une dispersion de nanoparticules de 3-4 nm dans le surfactant. Le nanocomposite après chauffage au dessus de 313 K subit un changement de morphologie pour former un gel.

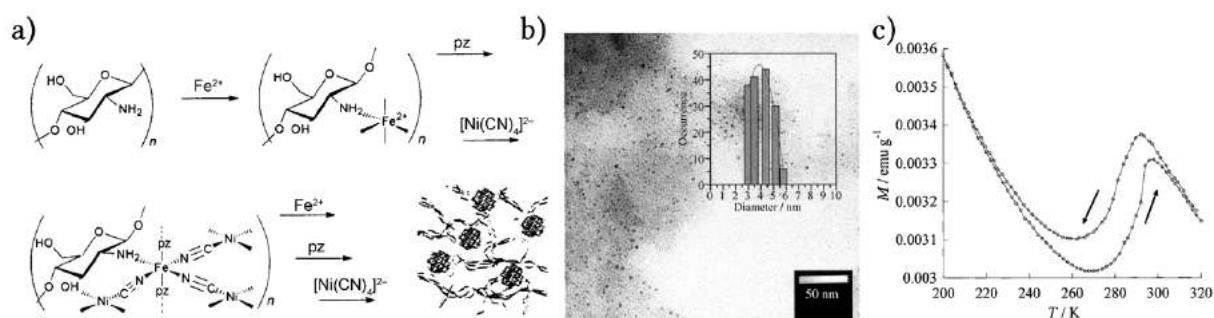


Figure I.12 – (a) Schéma réactionnel pour la préparation du nanocomposite de TS/chitosan, (b) Image de microscopie électronique en transmission (MET) des nanocomposites, (c) Variation thermique de l'aimantation.[57]

Des films nanocomposites ont été élaborés par Tissot *et al.* [77] avec des nanoparticules dispersées dans une matrice polymérique. Ils ont utilisé un gel de silice polymérique comme milieu de confinement pour contrôler la cinétique de nucléation et la croissance du complexe moléculaire $[\text{Fe}\{(\text{mepy})_3(\text{tren})\}](\text{PF}_6)_2$ ($(\text{mepy})_3(\text{tren}) = \text{tris}(4\text{-}[(6\text{-Me})\text{-}2\text{-pyridyl}]\text{-}3\text{-aza-}3\text{-butenyl})\text{amine}$). Dans leurs cas l'enduction centrifuge déclenche la précipitation des nanoparticules de tailles contrôlées allant de 700 à 40 nm dispersées de manière homogène (voir figure I.13a). Le film obtenu a été réalisé dans le but d'étudier l'effet LIESST dans une matrice transparente permettant une photo-excitation efficace. Une autre approche consiste à utiliser une matrice de silice et a permis la synthèse d'un film transparent nanocomposite avec le composé $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. [78] Ce dernier est obtenu par évaporation d'un mélange

méthanol/eau contenant un précurseur de silice (TEOS ou TMOS) et 5% en masse du composé $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ préalablement synthétisé avec la technique des micelles inverses. L'étude par microscopie électronique en transmission montre la présence de nanoparticules de tailles comprises entre 2 et 6 nm bien dispersées dans la matrice de silice. Le film montre des propriétés de transition de spin altérées par rapport à l'échantillon massif avec une réduction de la taille du cycle d'hystérèse (voir figure I.13b). Des films similaires du même composé ont aussi été obtenus en deux étapes par imprégnation du composé dans les pores d'un monolithe de silice préalablement formé. Les nanoparticules monodisperses d'environ 3.5 nm, incluses dans les pores de silice, présentent une transition de spin proche de la température ambiante avec un cycle d'hystérésis de 65 K (voir figure I.13c). [58] La matrice rigide de silice semble être à l'origine d'un regain de coopérativité et/ou d'effets de surface par rapport au matériau massif dans ces nanoparticules de très petites tailles.

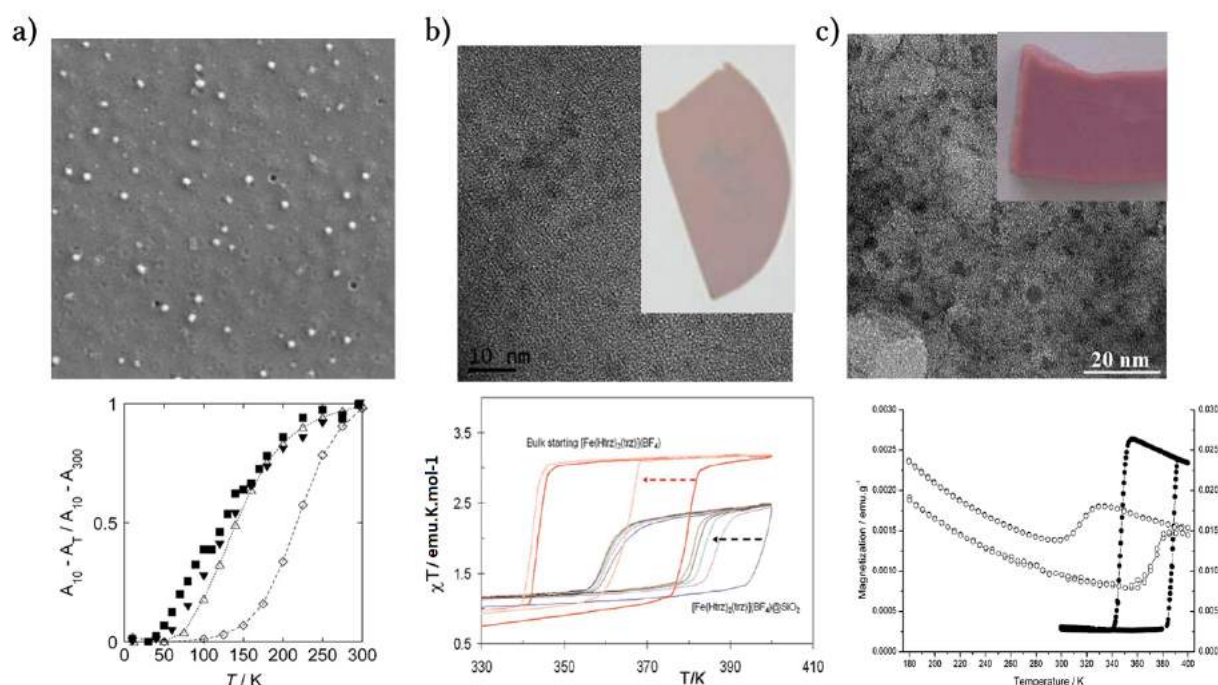


Figure I.13 – (a) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) et mesure de l'absorbance en fonction de la température du film nanocomposite de $[\text{Fe}\{(\text{mepy})_3(\text{tren})\}]\text{PF}_6)_2$ dans une matrice de silice [77], (b) Image MET et mesure de la susceptibilité magnétique du film transparent nanocomposite de silice avec le composé $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [78], (c) Image MET et mesure à température variable de l'aimantation d'un monolithe de silice incorporant des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. [58]

Des études se sont portées sur la synthèse de nanocomposites hybrides inorganiques/organiques à TS qui présente le remarquable avantage de pouvoir combiner les propriétés des composants organiques et inorganiques dans un seul matériau. Ces nanocomposites amènent aussi de nouvelles possibilités supplémentaires de présenter des effets synergétiques et donc des propriétés qui sont inconnues dans les matériaux individuels. Récemment, des architectures plus complexes ont été réalisées, par exemple des études se sont portées sur la synthèse

de structure hybride coeur-coquille.[79, 80]. Titos-Padilla *et al.* [79] ont synthétisé des nanoparticules coeur-coquille hybrides $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$ par la technique des micelles inverses en incorporant du TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) aux réactifs (voir figure I.14a-b). Cette coquille en silice offre de nouvelles possibilités de fonctionnalisation. Notamment, les auteurs ont attaché à la coquille de SiO_2 un fluorophore 3-(dansylamido)propyltriméthoxysilane (voir figure I.14c). Suleimanov *et al.* [81] ont utilisé cette approche pour attacher des nanoparticules d'or autour d'une nanoparticule de complexe à TS (voir figure I.15a-b). Ces structures hybrides ont été élaborées avec pour objectif de générer une élévation locale de la température via l'absorption de la lumière des particules d'or et donc de diminuer la puissance du laser nécessaire pour induire un processus de changement d'état de spin complet (voir figure I.15c).

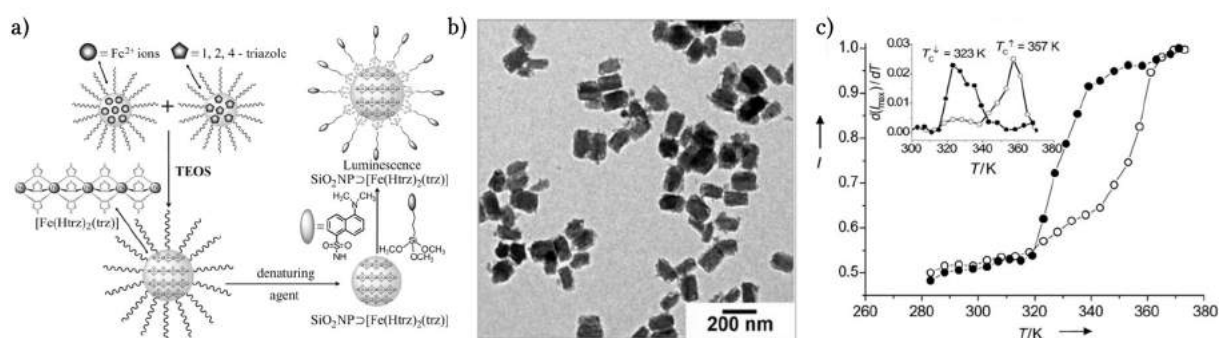


Figure I.14 – (a) Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules coeur-coquille $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$, (b) Image MET (c) Mesure de la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la température.[79]

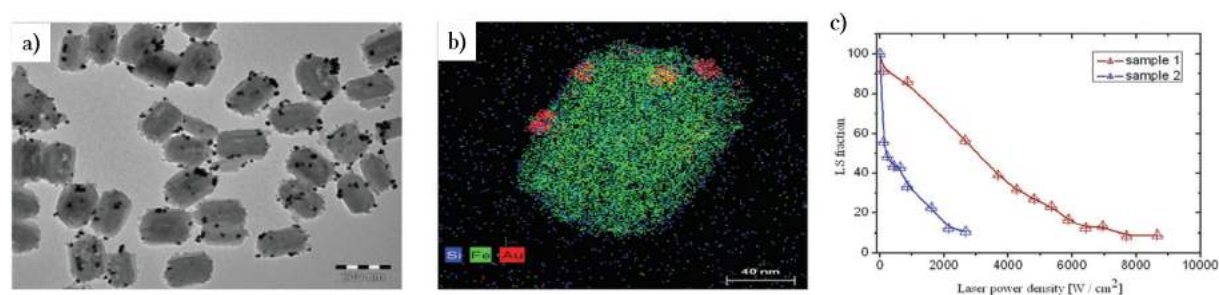


Figure I.15 – (a) Image MET des nanocomposites $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2/\text{AuNPs}$, (b) HRMET, (c) Transition de spin des nanoparticules à TS et hybrides TS/Au en fonction de la puissance du laser.[81]

Récemment, une série de matériaux hybrides combinant des propriétés de fluorescence et de transition de spin ont été décrits dans la littérature.[82] Le principal attrait de ces matériaux hybrides est lié au fait que, pour une combinaison appropriée des deux constituants, l'intensité de fluorescence peut sonder l'état de spin du système et *vice-versa*. Il y a aussi un intérêt fondamental à l'étude des mécanismes de transfert d'énergie entre les fluorophores et les complexes de métaux de transition dans leurs différents états de spin. Dans la plupart des cas, la variation de l'intensité de luminescence en réponse à la commutation de l'état de spin a

été attribuée à un chevauchement spectral efficace entre la bande d'émission du fluorophore et l'absorption du complexe à TS dans un des deux états de spin. Ce phénomène conduit à un transfert plus efficace de l'énergie de l'état excité du luminophore au complexe dans cet état de spin, et par conséquent à une diminution de l'intensité de luminescence. Dans le groupe, des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{hptrz})](\text{tos})_2$ dopées avec la Rhodamine 110 ont été synthétisées et mises en formes en un film nano-composite luminescent.[83] Suite à ce travail, des structures plus complexes ont été élaborées comme des systèmes coeur-coquilles dans le but d'augmenter la proximité entre les constituants du composite et ainsi d'en accentuer les effets. Des nanocomposites coeur-coquille $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$ sous forme de nanobatonnets ont été synthétisés avec la technique des micelles inverse en suivant l'approche de Titos-Padilla *et al.* [79] et un complexe de Tb^{3+} a été attaché chimiquement à la surface de silice.[84] Ce nanocomposite a pu montrer une bonne stabilité de la luminescence au cyclage thermique. Ainsi il a été possible d'identifier qu'un mécanisme de réabsorption est responsable de la variation de l'intensité de luminescence pendant la transition de spin du complexe à TS (voir figure I.16c). A partir d'un même système coeur-coquille Suleimanov *et al.* [85] ont attaché un fluorophore dérivé du pyrène à la coquille de Silice. Le composite fluorescent présente à la fois une luminescence qui provient du fluorophore et la transition de spin du complexe (voir figure I.16b). La transition de spin de l'état BS vers l'état HS s'accompagne d'une augmentation de la durée de vie et de l'intensité de la luminescence. Il a été proposé que le couplage fort entre l'état de spin et intensité de fluorescence provienne donc d'un mécanisme non radiatif qui serait une conséquence de la contrainte mécanique associée au changement d'état de spin sur les dimères de pyrène.

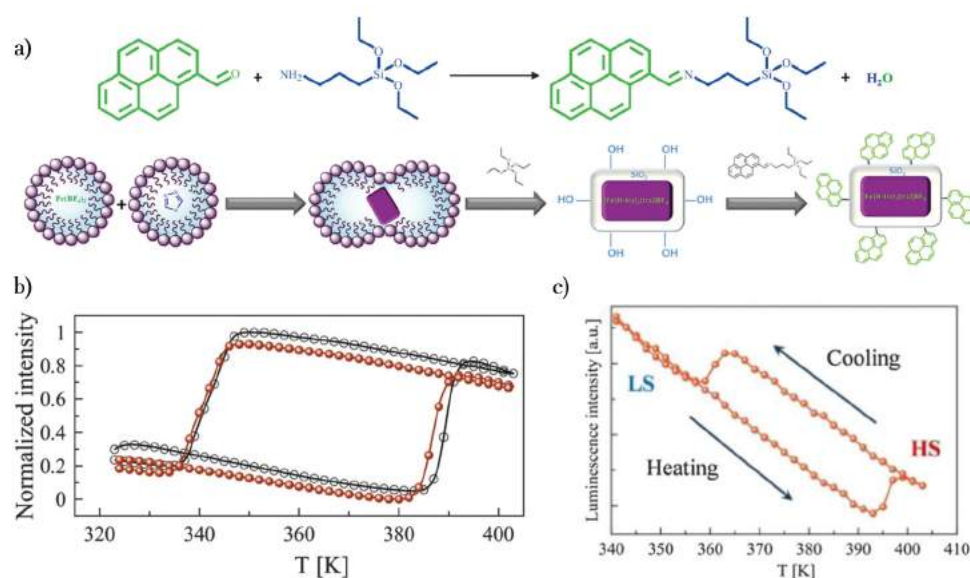


Figure I.16 – a) Représentation schématique de la synthèse et b) mesure à température variable de l'intensité de luminescence du nanocomposite $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2/\text{Pyrene}$ [85], c) Mesure à température variable de l'intensité de luminescence du nanocomposite $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2/\text{Tb}^{3+}$. [84]

I.2.1.2 Les effets de matrice

Bien que l'effet de matrice sur les propriétés de transition de spin a été suggéré dans certains cas antérieurs.[57] Il n'a été que récemment démontré d'un point de vue expérimental qu'en modifiant les propriétés physico-chimiques de la matrice (dureté, affinité chimique, etc.), en effet, le comportement de la transition de spin peut être altéré, dans certain cas, même pour des particules relativement larges (allant jusqu'au micromètre).

Une première étude expérimentale des effets de matrice fut réalisée en 2011 par Raza *et al.* [86]. Par une synthèse en deux étapes, les auteurs préparèrent des nanoparticules du complexe $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ enrobées dans différentes matrices d'épaisseurs variables. Les courbes de transition mettent en évidence un changement considérable des propriétés de transition de spin en fonction de la nature chimique de la matrice et de son épaisseur. Les auteurs interprètent ces résultats comme la conséquence d'interactions entre particules à travers l'environnement. Ces effets ont également été mis en évidence par les travaux de Boillot et de Real [87–89] qui ont inséré des micro- [87, 88] et nano-cristaux [89] du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans différentes matrices (polymère vitreux ou semi-cristallin) (voir figure I.17b-c). Ils ont pu observer que les

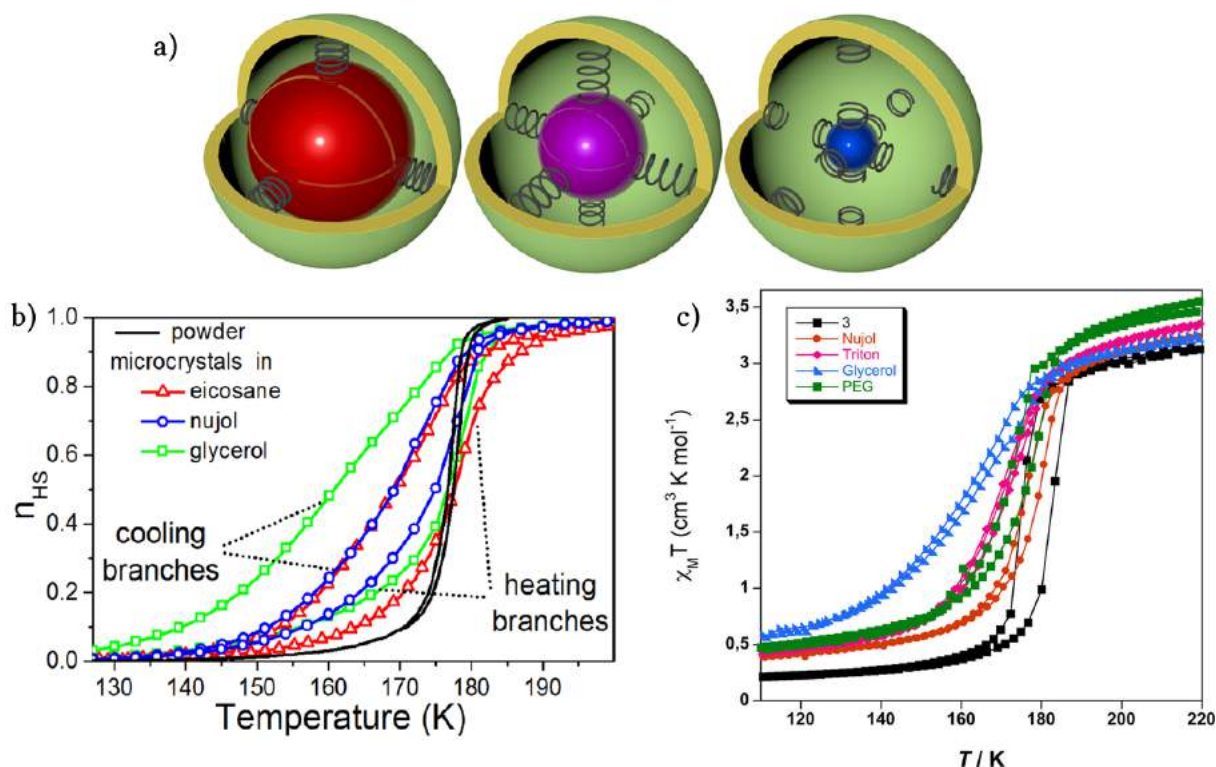


Figure I.17 – (a) Représentation schématique de l'effet mecano-élastique d'une sphère HS passant dans l'état BS, (b) variation de la fraction HS en fonction de la température de microcristaux du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans différentes matrices [87], (c) variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans différentes matrices [89]

propriétés de la transition de spin semblent être modifiées par les propriétés visco-élastiques et chimiques des différentes matrices même pour des particules de tailles micrométriques. Ces travaux montrent l'importance du média et de l'interface, en particulier les interactions d'origine élastique entre les particules et la matrice.

Pour comprendre ces différentes observations expérimentales, Enachescu *et al.* ont proposé un modèle "méchano-élastique" [88, 90–92] dans lequel les complexes à TS sont considérés comme des sphères rigides et dont le volume dépend de l'état de spin. Ces sphères sont placées dans une cavité d'un volume fixe d'une matrice et sont inter-connectées par des ressorts. En fonction du désaccord de volume entre des molécules HS et BS avec le volume de la cavité, la pression initiale négative ou positive peut augmenter ou diminuer, entraînant différents comportements de transition de spin (voir figure I.17a). Le changement des propriétés du polymère a également été considéré et les auteurs ont insisté sur les conséquences d'une perte possible des interactions matrice/particules. D'autres modèles ont été également reportés sur ces questions.[93–97]

I.2.2 Élaborations de films à transition de spin

Plusieurs voies de synthèse ont été exploitées pour mettre en forme les complexes à TS dans une gamme de tailles allant du nanomètre jusqu'au macroscopique. Les techniques principalement utilisées sont brièvement décrites dans la partie suivante et illustrées par quelques exemples. Les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques sont également abordés et une attention particulière est portée sur la technique de sublimation utilisée dans ces travaux de thèse.

I.2.2.1 Technique d'élaboration de film

Dépôt Langmuir-Blodgett La première technique utilisée pour élaborer des films minces à transition de spin est la déposition Langmuir-Blodgett qui consiste à former une monocouche de composé à la surface d'une solution aqueuse grâce à la présence de molécules amphiphiles par immersion d'un substrat solide (voir figure I.18). Avec plusieurs cycles consécutifs, il est possible d'obtenir un film d'une épaisseur contrôlée correspondant à une somme des monocouches. Ruaudel-Teixier *et al.* [98] ont synthétisé un dérivé semi-amphiphile du complexe à TS $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ avec L le ligand 1,10-phénantroline substitué par trois chaînes aliphatiques $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$. Ils ont pu mettre en évidence la transition de spin dans le film par spectroscopie IR, cependant ce film n'est malheureusement pas stable.

En 1998, Soyer *et al.* [99] se sont focalisés sur la modification de l'interface air-solvant pour au final fabriquer des films du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trans-hsbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (*trans-hsbpy* = 4-heptadecyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridine) à l'interface air-formamide/eau, par la suite transférés sur des substrats de CaF_2 . Malgré tout, les mono- et multicouches ainsi élaborées s'altèrent

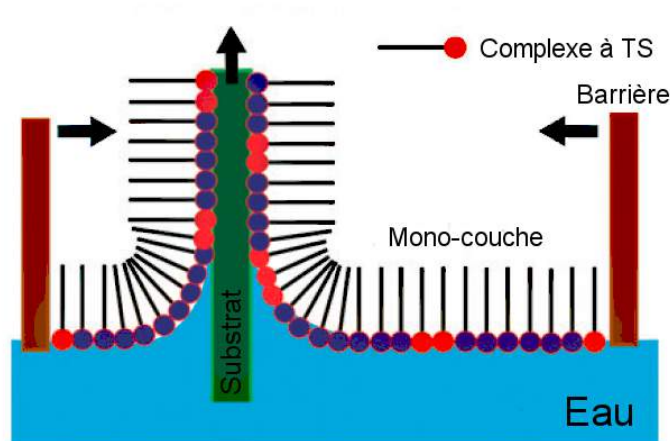


Figure I.18 – Schéma du principe de fabrication de film par la technique de Langmuir-Blodgett.

dans le temps. L'année suivante, le même groupe reporta des films plus stables en modifiant la structure chimique du complexe (substitution du ligand bipyridine par des groupements methyl ou $(-\text{CH}_2)_{12}-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$) et en déposant les films sur des substrats de polytéréphtalate d'éthylène (Mylar).[100] L'étude magnétique réalisée sur un dépôt de 1200 monocouches révèle la présence d'une conversion de spin similaire à celle obtenue pour de la poudre, mais ne concernant qu'environ 70% des molécules. Depuis, d'autres films ultra-minces actifs ont été réalisés, ces dernières années, avec des composés moléculaires ou polymériques.[101–103]

Les avantages de cette technique sont : un contrôle précis de l'épaisseur de la couche, une déposition homogène de la monocouche sur une large surface et la possibilité de déposer des structures multicouches en faisant varier leurs compositions. Les principaux inconvénients sont la sensibilité des composés aux interfaces gaz-liquide lors du transfert sur les différents substrats et surtout le faible nombre de molécules amphiphiles à TS existantes. En effet, l'ajout des chaînes hydrophobes sur des composés déjà connus entraîne des changements drastiques, voir la perte des propriétés de TS.

Assemblage séquentiel L'assemblage séquentiel permet d'obtenir des films d'épaisseurs et de compositions contrôlables, aux dimensions nanométriques, par trempage d'un substrat dans des solutions contenant les différents constituants ou réactifs du matériau à déposer (voir figure I.19). Un exemple simple d'assemblage séquentiel a été employé par Liu *et al.* [104] qui ont obtenu en 2001 des chaînes cationiques $[\text{Fe}(\text{R}-\text{trz})_3]^+$ ($\text{R} = \text{H}$ et NH_2) sur un film de Nafion. Le film fut formé par immersion successive d'une membrane de Nafion dans une solution de sulfate de fer(II), puis dans une solution du ligand.

Plus complexes, les réseaux tridimensionnels permettent un assemblage séquentiel via des réactions d'adsorption successives par la formation de liaisons de coordination au sein d'une couche, mais également entre les différentes couches constituant les réseaux 3D. Cobo *et al.* [105] ont élaboré des films minces des composés 3D $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$

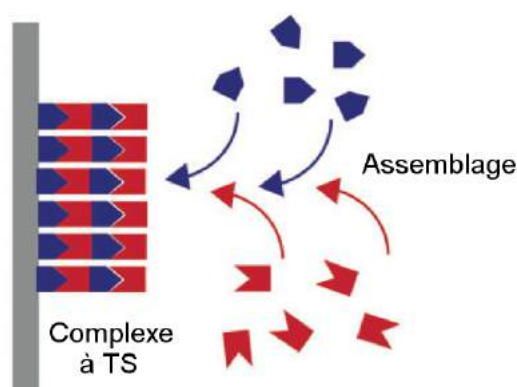


Figure I.19 – Schéma du principe de fabrication de film par la technique d'assemblage séquentiel.

ou Pt) par assemblage couche par couche via des réactions de coordination. Un substrat de silicium qui est recouvert de 5 nm de titane puis de 15 nm d'or est fonctionnalisé avec une couche d'accrochage pour assurer un lien fort entre la surface et le matériau à déposer. Ensuite, le processus comporte un certain nombre de cycles de dépôt, chaque cycle correspondant à l'assemblage du centre fer, de l'unité tétracyanométallate et du ligand (voir figure I.20). Il est à noter que dans ce cas, les différentes phases de trempage et de rinçage intermédiaires sont réalisées à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour éviter les phénomènes de désorption qui viennent augmenter la rugosité du film déposé. Ces techniques d'assemblage séquentiel, bien que spécifiques, donnent des films d'épaisseurs contrôlées et peu rugueux. Un autre avantage est la possibilité de combiner cette technique avec des techniques de lithographie électronique ou de photolithographie pour obtenir des motifs micro- et nanométriques.

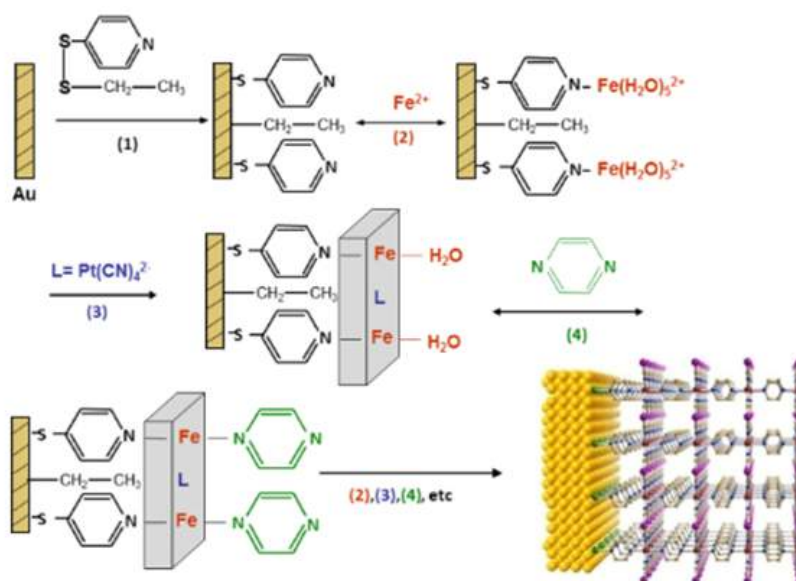


Figure I.20 – Schéma de la procédure de fabrication de film par assemblage séquentiel (couche par couche) du composé $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. [105]

Nanostructuration Plusieurs techniques ont été exploitées pour aller vers une organisation de motifs aux échelles micrométriques et nanométriques qui sont résumées dans la figure I.21. Plusieurs types de lithographie ont été utilisés pour structurer des complexes à TS : la lithographie électronique et la photolithographie qui sont des processus assez lourds et des techniques alternatives, appelées lithographies douces.

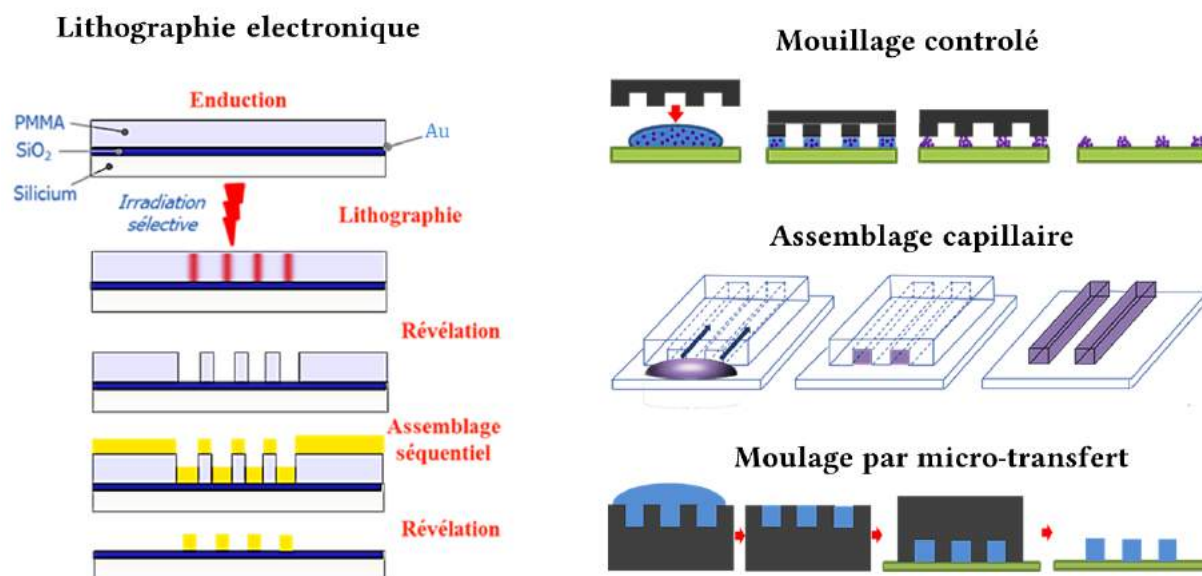


Figure I.21 – Représentation schématique des principaux types de nanostructuration ayant été utilisés avec des complexes à TS.

La lithographie électronique est la technique la plus souvent employée pour fabriquer des dispositifs nanométriques. Elle consiste à réaliser des motifs de façon contrôlée sur un substrat recouvert d'une résine sensible qui peut être positive ou négative. Le processus peut être divisé en trois étapes : l'enduction, l'insolation et la révélation. L'enduction correspond au dépôt d'une couche mince de résine généralement par enduction centrifuge. L'insolation consiste à reproduire un ou plusieurs motifs à l'aide d'un rayonnement électronique focalisé. Enfin, le développement révèle le ou les motifs dans l'épaisseur de la couche de résine par solubilisation sélective des zones de résines irradiées dans le cas des résines positives (inversement, dans le cas de l'utilisation de résines négatives, le solvant solubilise sélectivement la partie de résine non irradiée). Comme le montre la figure I.21 par combinaison avec l'assemblage séquentiel et une dernière étape de révélation ("lift-off"), il est possible d'obtenir des motifs de composés à TS.[106, 107]

Le domaine des lithographies douces est vaste, et toutes reposent sur la simplicité d'utilisation, la rapidité de réalisation et un coût plus faible par rapport à la lithographie électronique qui nécessite des conditions de salle blanche. De plus, toutes ces technologies font appel à un concept identique qui est basé sur le transfert de motifs en utilisant un timbre. La majeure partie des lithographies douces utilise un timbre en polymère (comme le PDMS : polydimé-

thylsiloxane) formé à partir d'un moule maître. Le timbre est l'exacte réplique des motifs du moule, il peut être employé alternativement pour déformer, structurer ou transférer un matériau. Différentes techniques qui combinent le dépôt et la structuration ont été utilisées pour obtenir des motifs de composés à transition de spin, en particulier la lithographie à mouillage contrôlé, l'assemblage capillaire et le moulage par micro-transfert.[75, 108]

Enduction par centrifugation L'enduction par centrifugation ("spin coating") consiste à déposer un liquide sur un substrat en rotation. La rotation a deux effets : répartir de manière homogène le liquide sur le substrat par force centrifuge et en fonction du solvant choisi, procéder à son évaporation partielle ou complète (voir figure I.22). L'épaisseur finale du dépôt dépend de la viscosité de la solution, de la pression de vapeur du solvant, de la concentration de la molécule ou du polymère utilisé, et des paramètres de dépôt (vitesse et d'accélération du disque tournant et durée de la rotation)

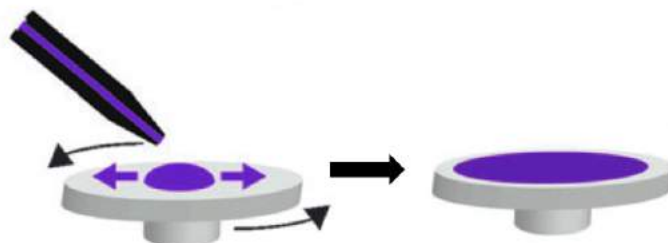


Figure I.22 – Schéma du principe de fabrication de film par la technique d'enduction par centrifugation (spin-coating).

Elle fût utilisée pour la première fois en 2002, par Bousseksou *et al.* [109] qui ont déposé par spin-coating un mélange de complexe de formule $[\text{Fe}(\text{4-R-trz})_3]\text{A}_2$ avec le polyvinylacetate (PVA) dans l'acétonitrile. Puis en 2007, Matsuda et Tajima [110] ont "spin-coaté" un film du complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)$ (1-bpp = bis(pyrazol-1-yl)pyridine) solubilisé dans l'acétonitrile et obtenu des épaisseurs de 30 nm avec une rugosité moyenne proche de 3 nm. Cette approche a été utilisée dans le cadre d'autres études avec le complexe soluble $[\text{Fe}(\text{4-heptyl-1,2,4-triazole})_3](\text{tosylate})_2$ [75, 111]. Tissot *et al.* [77] ont "spin-coaté" un gel de silice contenant un complexe de Fe(II). Dans ce cas la technique de spin-coating déclenche la précipitation du complexe dans la matrice polymérique.

L'avantage principal de cette technique est de faciliter la mise en œuvre et la possibilité de modifier les paramètres de dépôts pour faire varier l'épaisseur. Cette technique est reproductible à condition d'utiliser des solvants permettant de bien dissocier l'étape de dépôt et l'évaporation du solvant et pour finir le temps requis par dépôt est généralement très faible (< 5 min). Cependant elle présente certains inconvénients. Des effets de bords peuvent apparaître en fonction de la viscosité de la solution et la rugosité et l'uniformité des films est difficilement contrôlable. Le nombre de complexe à TS soluble dans les solvants appropriés est limité

bien que des suspensions peuvent également être déposées mais conduisent à des films moins homogènes.

Évaporation de goutte Le dépôt par évaporation de goutte ("drop casting") consiste à déposer une goutte de solution ou de suspension d'un composé ou d'un mélange de composés sur un substrat et à la laisser s'évaporer dans un environnement contrôlé. Les points critiques étant la pression de vapeur saturante du solvant et la température d'évaporation qui peuvent accélérer ou ralentir l'évaporation du solvant.(voir figure I.23)

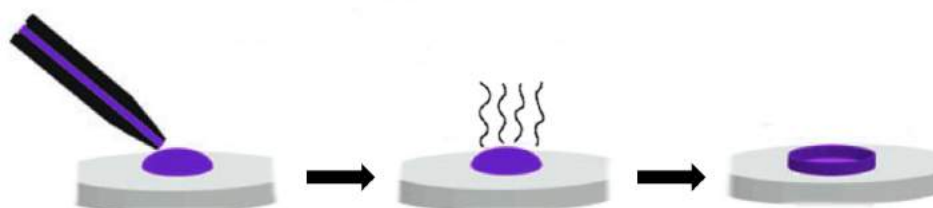


Figure I.23 – Schéma du principe de fabrication de film par la technique d'évaporation de goutte (drop casting).

Une première famille de composés obtenue sous forme de film par évaporation de goutte a été reporté en 2001 par Galyametdinov *et al.* [112], avec des cristaux liquides à transition de spin. Un complexe de fer(III) dont la sphère de coordination est complétée par deux ligands L de type base de Schiff issus de la condensation de la 4-(dodecyloxybenzoyloxy)-2-hydroxybenzaldehyde avec la N-ethylethylenediamine : $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{PF}_6)]$. La longue chaîne du ligand est responsable des propriétés de cristal liquide du complexe. La mésophase ainsi obtenue est de type smectique qui correspond à des molécules organisées en couches avec un ordre d'orientation et de position, donc proche de l'état solide cristallin. Par opposition, une mésophase de type nématique possède uniquement un ordre d'orientation et est plus proche d'un liquide isotrope. Dans ce cas, les propriétés de transition de spin et de cristal liquide ne s'opèrent pas dans la même gamme de température. Le composé présente une transition de spin graduelle entre 300 et 80 K, tandis que l'apparition de la phase smectique se produit vers 400 K.

En 2006, Seredyuk *et al.* [113] ont reporté un composé présentant une transition de spin plus coopérative et des propriétés de transition de spin et de cristal liquide concomitantes. Cela fût possible en choisissant un ligand triazole fonctionalisé par des chaînes aromatique/alkyle (ligand 3,5-dialkoxy-N-4H-1,2,4-triazol-4-ylbenzamide) conduisant au complexe polymère monodimensionnel $[\text{Fe}(\text{Cn-trz})_3](4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ ($n = 8, 10, 12$ correspond au nombre de carbone de la chaîne alkyle). Des films peuvent être obtenus par évaporation d'une solution dans le chloroforme sur un substrat de verre. Ces composés présentent une transition de spin abrupte vers 330 K et une phase discotique (mesophase de type smectique sous forme de colonne) à partir de 230 K, puis une isotropisation (transition mésophase-liquide) vers 500 K. Malgré tout, il a été conclu que le changement de phase de l'état cristallin vers l'état de cristal liquide n'est

pas la force motrice du comportement de transition de spin de ces composés.[114]

La formation de films d'épaisseurs homogènes est très difficile avec cette méthode en particulier pour de faibles épaisseurs. Les films obtenus sont généralement inhomogènes et plutôt épais. Ces difficultés peuvent notamment provenir de micro-écoulements au sein de la goutte appelé effet "rond de café" ("coffee ring effect"). A cause des différences de vitesse d'évaporation entre le centre et le bord de la goutte, il y a création de gradients de concentrations et de températures. Par contre, cette technique possède l'avantage de permettre d'obtenir des dépôts macroscopiques relativement épais, ce qui n'est pas toujours le cas avec les autres techniques. Elle est facile à mettre en œuvre et se révèle être très utile pour effectuer des tests préliminaires. Cette technique sera une méthode de choix pour l'élaboration de films composites dans le cadres de ces travaux de thèse.

Les différentes techniques passées en revues possèdent des avantages et des inconvénients. Par conséquent, il convient de choisir la ou les techniques adaptées à chaque composé. Enfin, une autre technique qui consiste à sublimer des complexes à TS est détaillée dans la partie suivante.

1.2.2.2 Les complexes à transition de spin sublimables

En dehors du domaine des matériaux à transition de spin, la technique de vaporisation ou sublimation est une technique largement utilisée pour la fabrication de films minces d'épaisseurs contrôlables en jouant sur : la température et la durée de dépôt et le vide atteint dans l'enceinte du sublimateur. De plus, elle peut être facilement intégrée dans les processus de routine utilisés dans l'industrie électronique. Cette technique favorise l'obtention de composés purs par rapport à des techniques de dépôt en milieux liquides. En effet, en connaissant la température de sublimation des molécules dans des conditions de vide données, il est possible d'optimiser le dépôt et ainsi prévenir le dépôt d'impuretés ou faire une pré-sublimation. L'échantillon solide à déposer est introduit dans un creuset et est chauffé par effet Joule sous vide. L'utilisation du vide à deux fonctions, il permet d'abaisser la température de sublimation et ainsi éviter la dégradation thermique des molécules. D'autre part, plus le vide est élevé, moins l'enceinte contient de particules et plus le libre parcours moyen est élevé. C'est à dire que les particules de matière peuvent se propager jusqu'au substrat sans collision avec d'autres particules. Les appareils sont généralement équipés de microbalances à quartz qui permettent de sonder *in-situ* l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat.

Le choix et la propreté du substrat peuvent aussi influencer la qualité du dépôt ainsi que l'adsorption sur la surface. Une revue récente de Gruber *et al.* [115] illustre bien l'importance de ces choix notamment pour les études STM (microscopie à effet tunnel, "scanning tunneling microscopy") de molécules isolées. Le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ largement étudié présente en fonction de la force des interactions entre les molécules et les différents substrats (Cu(100), $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$, Cu(111), Co/Cu(111), Co(100), Au(100), et Au(111)) des comportements différents.

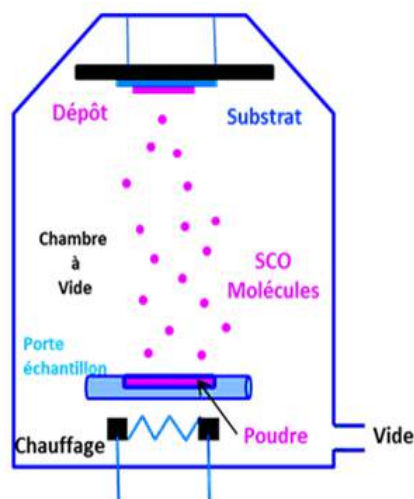


Figure I.24 – Schéma de principe de la sublimation sous ultra-vide.

Par exemple, une couche de Cu_2N qui est un isolant électrique permet de diminuer les interactions entre le complexe et le substrat et donc d'observer la transition de spin. A noter que lorsqu'une seconde mono-couche de matériau à TS est déposée, il a été possible d'observer la TS thermoinduite par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Un des inconvénients de la sublimation sous vide réside dans le nombre limité de composés à TS sublimables. En effet, très peu de composés à transition de spin ont été effectivement déposés par cette technique. En général pour qu'un complexe soit sublimable, il doit respecter les conditions suivantes :

- être neutre
- avoir un faible poids moléculaire
- être parfaitement stable à la température de sublimation
- ne pas contenir de solvant de cristallisation

En 1964, Baker et Bobonich [6] ont synthétisé le premier complexe à transition de spin sublimable, le très étudié $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ qui possède une transition de spin graduelle centrée à 160 K. En 2009, Shi *et al.* [116] ont sublimé plusieurs couches de ce complexe et ainsi réalisé un film de 280 nm d'épaisseur sur des substrats de silicium et de quartz sous ultra-vide.

Cependant un des problèmes de la sublimation de ce composé est qu'il se décompose partiellement lors de la sublimation pour donner le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NCS})_2]$ (film rouge). Ce phénomène a été mis en évidence par Ellingsworth *et al.* [117] qui ont pu démontrer qu'il était possible de convertir les films de $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NCS})_2]$ par un recuit thermique à 150°C pour donner le film violet de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Les films de ce complexe ont principalement été élaborés sous forme de mono-couche pour des mesures STM sur des molécules isolées. Miyamachi *et al.* [118] ont déposé une monocouche de ce complexe sur un substrat de nitrure de cuivre (CuN) ce qui réduit les interactions chimiques molécule/substrat. Ils ont pu faire transiter de façon réversible une molécule entre les

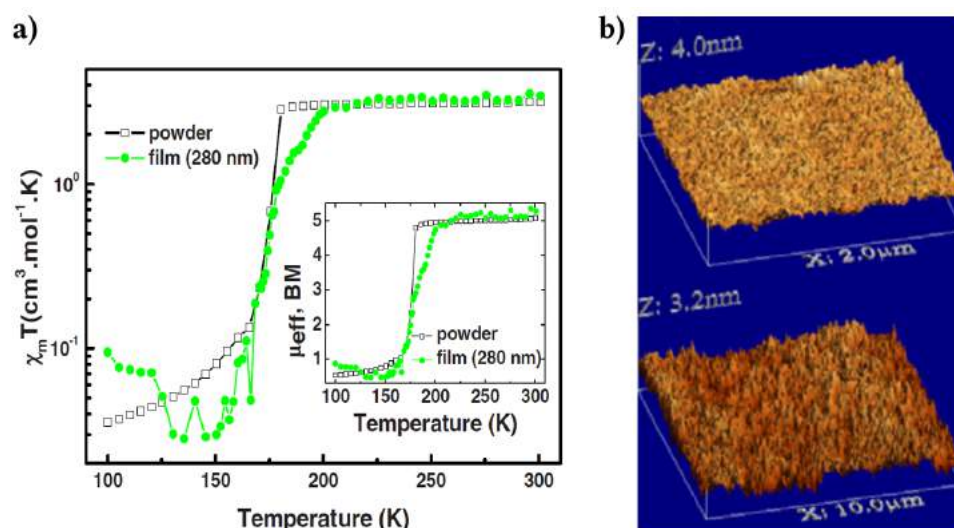


Figure I.25 – (a) Variation thermique de la susceptibilité magnétique dans la poudre et dans un film de 280 nm du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, (b) Image AFM de la topographie du film.[116]

deux états de spin par application d'un courant au travers de la pointe du microscope à effet tunnel à 4.6 K. (voir figure I.26)

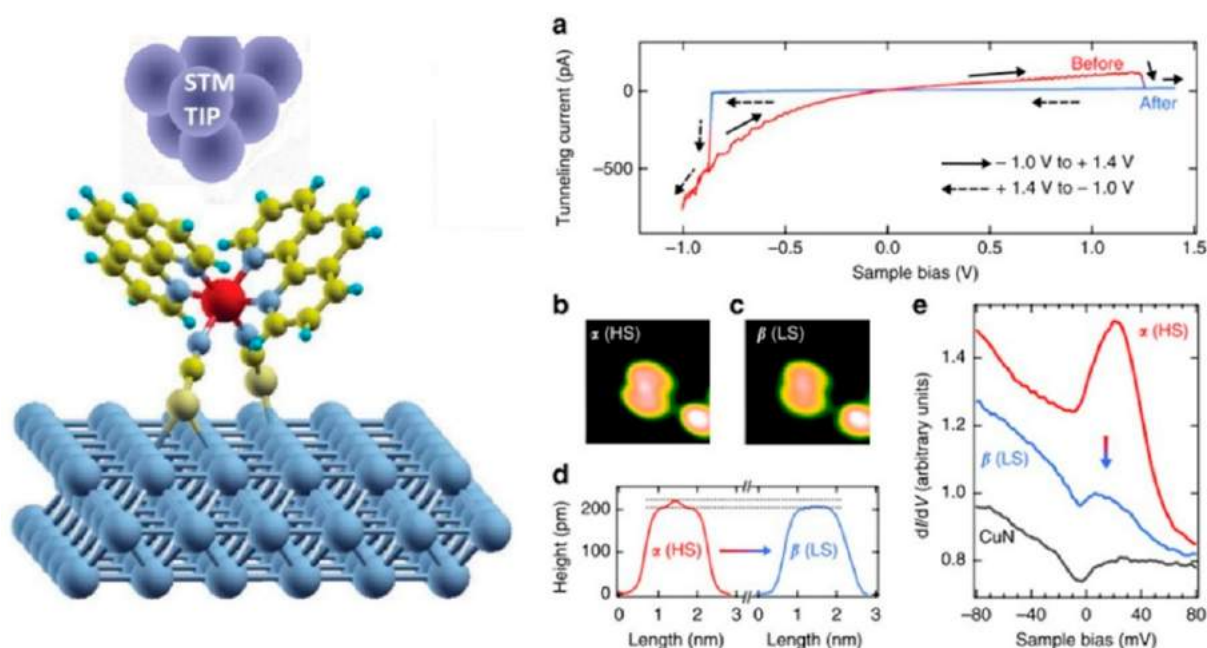


Figure I.26 – (a) Courbe I-V d'une molécule isolée de complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Image STM dans l'état (b) HS et (c) BS avec leur (d) profil de hauteur, (e) conductivité différentielle de la couche isolante de CuN et de la molécule dans l'état HS et BS.[118]

Bernien *et al.* [119] ont synthétisé le dérivé $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = 1\text{-}6\text{-}[1,1\text{-di}(\text{pyridin-}2\text{-yl})\text{ethyl}]\text{-pyridin-}2\text{-yl-N,N-dimethylmethanamine}$) qui a été sublimé sous forme de monocouche. La couche présente une transition de spin plus graduelle et décalée vers les plus hautes températures par rapport au matériau massif avec une transition s'étalant sur 100 K centrée à

236 K, déduite des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X.

Les ligands poly(pyrazolylborate) ont été introduits par Trofimenko [120] en 1967 et largement exploités comme ligands dans différents domaines de la chimie organométallique.[121] Les premiers exemples des complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ ont été synthétisés par Real *et al.* [122] avec $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = dihydro-bis(1H-pyrazol-1-yl)borate, et L = 1,10-phenanthroline (phen) ou 2,2'-bipyridine (bipy). Les composés $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ présentent une transition de spin abrupte, respectivement centrée à 164 K et 160 K avec une faible hystérèse (< 2 K).

Ces complexes ont été sublimés pour la première fois par Naggert *et al.* [123] pour donner des films d'environ 450 nm d'épaisseur. La transition de spin dans ces films a été caractérisée par spectroscopie UV-visible. Une transition de spin plus graduelle que pour le matériau massif a pu être mise en évidence avec une température de transition de 155 et de 166 K, respectivement, pour le dérivé phen et bipy. Cette famille de complexes permet également d'étudier la transition de spin photoinduite (effet LIESST) (voir figure I.27a). Puis, Palamarcu *et al.* [124] ont préparé des films allant de 100 à 1000 nm d'épaisseur déposés sur différents substrats (Kapton, verre, quartz, cuivre). Les propriétés magnétiques de ces films ont pu être mesurées pour le dépôt sur Kapton (voir figure I.27b). Il a aussi été possible d'observer l'effet LIESST sur ces films. Une étude des films des deux complexes par diffraction des rayons X a démontré que le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ forme un film cristallin, mais peu homogène et rugueux, alors que, le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ donne un film amorphe mais peu rugueux et homogène. Cet exemple illustre bien l'importance de la cristallinité et son influence sur la morphologie des films. Les auteurs ont aussi déposé une sous mono-couche de molécules de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ pour réaliser une étude STM sur les molécules isolées du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$. Cela a permis l'observation d'une série de molécules isolées avec différentes orientations à partir de laquelle ils ont pu déduire la conformation de la molécule adsorbée sur la surface.

Une autre étude STM a été réalisée par Gopakumar *et al.* [125] et une transition de spin induite par un courant à 5 K a été mesurée sur une bi-couche du composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ déposé sur un substrat d'or sous ultra vide (10^{-11} mbar). Il a été démontré que la première couche est inactive en raison d'une interaction spécifique avec la surface d'or, ce qui n'était pas le cas avec le substrat de cuivre dans l'étude de Palamarcu *et al.* [124].

Deux études du groupe de Tuczek se sont portées sur la synthèse de nouveaux complexes à transition de spin dérivés du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ avec L = 4-méthyl-phen, 5-chloro-phen, 4,7-dichloro-phen, 4,7-diméthyl-phen et 3,4,7,8-tetraméthyl-phen. [126, 127] (voir figure I.28). Seules les poudres des complexes avec les ligands 4-méthyl-phen et 5-chloro-phen présentent une transition de spin. Tous les complexes synthétisés ont pu être déposés sous forme de film. De manière surprenante, il a été montré par spectroscopie UV-visible que tous les films des complexes synthétisés présentent une transition de spin thermique et photoinduite.

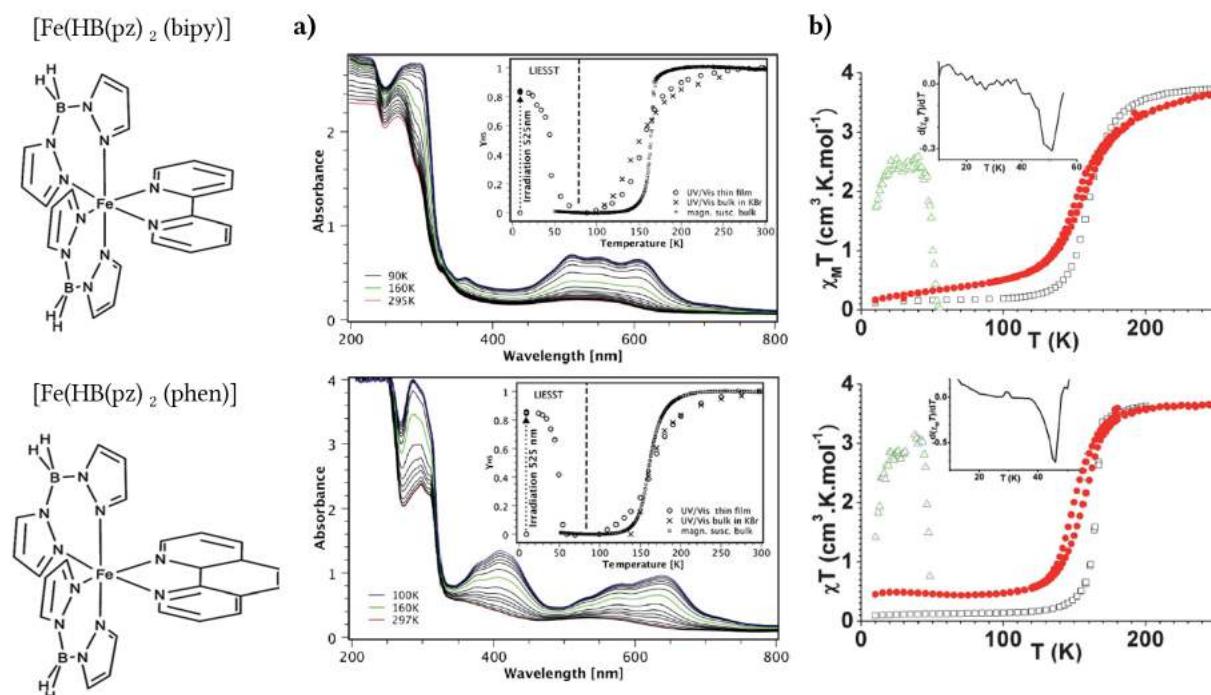


Figure I.27 – Caractérisation des films de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$. (a) Mesure à température variable de l'absorbance des films d'une épaisseur de 450 nm déposés sur quartz par spectroscopie UV-visible [123] et (b) mesure de la susceptibilité magnétique des film de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ de 355 nm (haut) et de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ de 564 nm (bas) déposés sur du Kapton.[124]

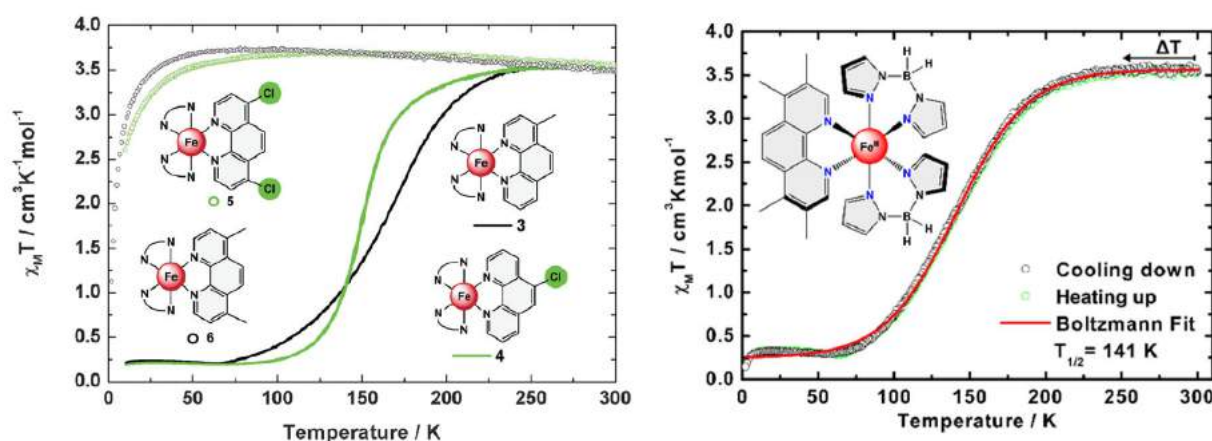


Figure I.28 – Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans les complexes sous forme de poudre $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ avec L = 4-methyl-phen, 5-chloro-phen, 4,7-dichloro-phen, 4,7-dimethyl-phen et 3,4,7,8-tetramethyl-phen [126] (à gauche) et L = 4-methyl-phen et 5-chloro-phen [127] (à droite)

Dans la famille des ligands poly(pyrazolylborate), Trofimenko [120] a aussi rapporté des ligands dit "scorpionates" qui sont des ligands tridentés tripodaux avec un axe de symétrie C_3 . Le premier complexe à TS de ce type est le $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ synthétisé par Trofimenko. La transition de spin de ce complexe a été caractérisée pour la première fois par spectroscopie optique [128] puis par la mesure de la susceptibilité magnétique, la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie infra-rouge. [129, 130] Il présente une transition de spin graduelle centrée à 374 K. En 2009, Salmon *et al.* [131] ont pu identifier une transition de phase structurale irréversible du complexe lors du premier chauffage avant d'obtenir la transition de spin graduelle réversible (voir figure I.29).

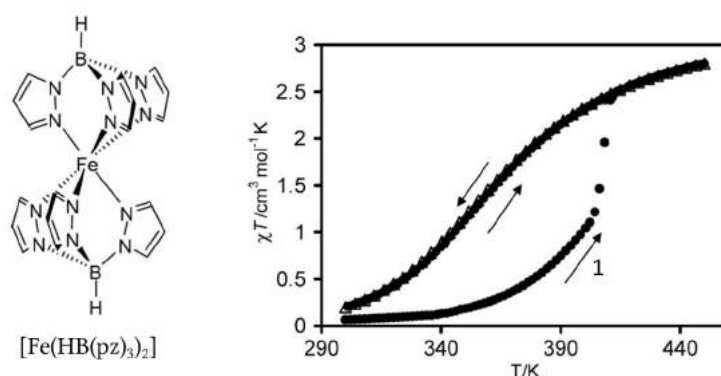


Figure I.29 – Mesure à température variable de la susceptibilité magnétique dans le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$. "1" indique le premier chauffage qui est associé à une transition de phase structurale irréversible.[131]

En utilisant ce complexe, Mahfoud *et al.* [132] ont démontré la preuve de concept d'une mémoire non-volatile de type ROM ("Read-Only Memory") à partir de films de ce composé élaborés par sublimation sur des électrodes d'or inter-digitées. La variation de deux ordres de grandeur de la conductivité électrique lors de la transition de spin irréversible de ce matériau permet d'effectuer le processus d'écriture par effet Joule et le processus de lecture par une mesure de résistivité. (voir figure I.30)

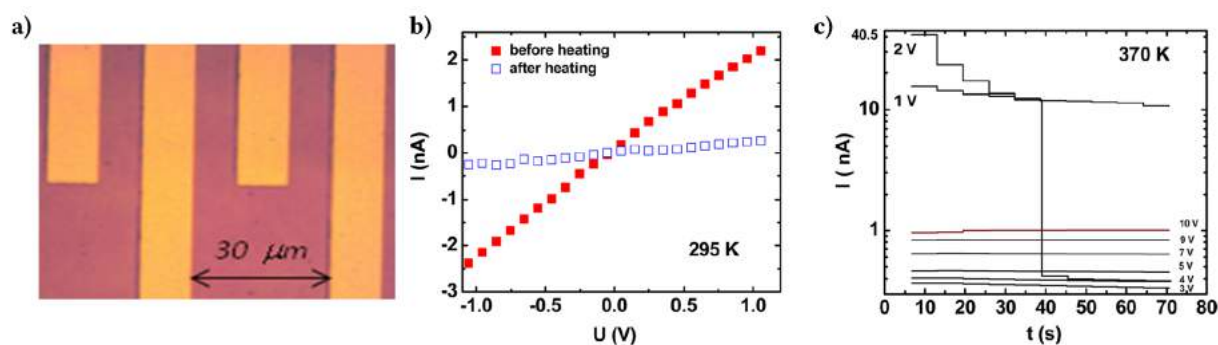


Figure I.30 – (a) Image de microscopie optique du dispositif ROM avec le complexe à TS $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$. (b) Courbe I-V avant et après écriture (c) Tension appliquée pas à pas pour l'écriture.[132]

A noter que Reger *et al.* [133] ont synthétisé une série de dérivé du $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ en effectuant différentes substitutions sur le cycle pyrazole et sur le bore. Il a été démontré la corrélation entre la structure des complexes et les propriétés de transition de spin avec comme attendu un rôle prépondérant de l'encombrement stérique. Cependant, la présence ou non de transition de spin reste difficile à rationaliser avec cette famille de complexe.

Davesne *et al.* [134] ont étudié un nouveau complexe dérivé, le $[\text{Fe}(\text{HB}\{3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}\}_3)_2]$ qui a été sublimé sur des substrats de silicium et de quartz. Les propriétés physiques ont été étudiées par spectroscopie d'absorption des rayons X qui a montré une transition de spin centrée à 175 K avec une hystérèse asymétrique de 25 K. Ces films présentent un aspect granuleux avec la formation de cristallites sur toute la surface et montrent des propriétés de TS différentes du matériau massif, même pour les films d'épaisseurs micrométriques. Les auteurs ont aussi remarqué la diminution des températures de transition avec la réduction de l'épaisseur et que la largeur du cycle d'hystérèse est fortement affectée.

On constate dans le tableau récapitulatif suivant que tous les complexes sublimables présentant une transition de spin jusqu'à présent reporté dans la littérature ont une transition à basse température, la seule exception étant le composé $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)]$. Ainsi, un des enjeux futurs est la synthèse de complexes à TS sublimables formant des films reproductibles avec des propriétés de transition robustes proches de la température ambiante.

Tableau I.2 – Tableau récapitulatif des complexes à TS sublimables avec leurs propriétés de transition de spin (matériau massif).

Complexe	$T_{1/2}$	conditions	Refs.
$[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$			
L = phen	160	- / 10^{-8} mbar	[116, 118]
L = 1-(6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]-pyridin-2-yl)-N,N-dimethylmethanamine	236	237°C/ 5.10^{-9} mbar	[119]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$			
L = phen	164	190°C/ 10^{-2} mbar	[123–125]
L = bipy	160	160°C/ 10^{-2} mbar	[123, 124]
L = 4-methyl-phen	170	178°C/ 10^{-3} mbar	[126]
L = 5-chloro-phen	150	180°C/ 10^{-4} mbar	[126]
L = 3,4,7,8-tetramethyl-phen	145	175°C/ 10^{-2} mbar	[127]
$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$	374	-/ 10^{-5} mbar	[132]
$[\text{Fe}(\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz})_3)_2]$	175	255°C/-	[134]

Notons enfin que récemment, Jasper-Tönnies *et al.* [135] ont tenté de sublimer un complexe moléculaire de Fe(III) chargé, le $[\text{Fe}(\text{pap})_2](\text{ClO}_4)$ (pap= N-2-pyridylmethylidene-2-

également élaborés. Les avantages de cette approche sont :

- la possibilité d'utiliser une large gamme de complexes à TS avec une large palette de températures de transition de spin, de tailles et de formes.
- le fait d'envisager de possibles synergies entre polymères et complexes à TS.
- de facilité de la mise en forme du complexe.

A notre connaissance, les premiers films composites à TS ont été réalisés par Xie et Hendrickson [136] pour diluer un complexe de Fe(II) $[\text{Fe}(6\text{-Me-py})(\text{py})\text{tren}](\text{ClO}_4)_2$ (hexadenté, base de Schiff) dans une matrice polymérique de polystyrene sulfonate (PSS) afin d'obtenir un film pour des mesures d'absorption et l'étude des processus de relaxations de la TS. Par la suite, Hauser *et al.* [137] ont utilisé plusieurs polymères : le polyvinylacétate (PVAc) et le Nafion pour étudier l'effet LIESST dans des complexes placés dans une matrice homogène. L'avantage de l'utilisation d'une matrice polymérique dans ces premières études est à la fois une meilleure dispersion de la lumière et la transparence pour les mesures optiques.

Des efforts ont ensuite été portés par Maeda *et al.* [138] sur la réalisation de complexes à TS/polymère hybrides. L'idée était soit d'utiliser le polymère en tant que ligand ou bien de synthétiser un ligand avec une structure polymérique. Pour la première approche un complexe de Fe(III) avec un ligand base de Schiff pentadenté et un polymère comme deuxième ligand a été synthétisé (voir figure I.32a). Pour la deuxième approche, ils ont utilisé un ligand hexadenté base de Schiff polymérique (voir figure I.32b). Dans la plupart des cas, les complexes ne présentaient pas de transition de spin ni en solution ni à l'état solide. Seul un complexe de Fe(III) avec un ligand polymérique $(\text{psal}_2\text{trien})_n$ présente une TS à l'état solide (voir figure I.32b). Les auteurs ont aussi insisté sur l'importance de la cristallinité des composés sur la TS de ce type de composites et suggèrent que les complexes polymériques ne transitant pas sont principalement amorphes.

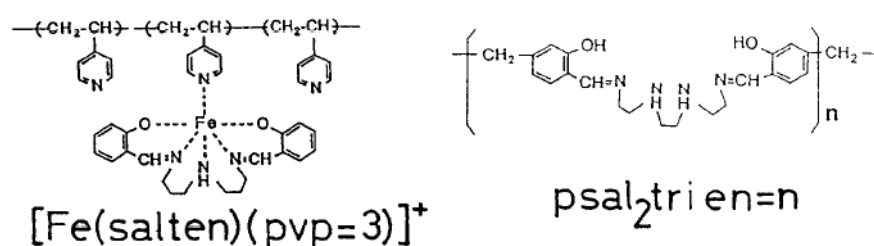


Figure I.32 – Schéma des deux complexes illustrant l'approche de Maeda *et al.*, a) un ligand base de schiff pentadente et un polymère comme deuxième ligand, b) ligand hexadenté base de Schiff polymérique. [138]

Le polymère utilisé comme matrice peut aussi avoir le rôle de contre-ion dans un complexe chargé, c'est le cas du Nafion qui est un fluoropolymère-copolymère anionique formé d'une colonne vertébrale ne contenant que des groupes CF_n sur laquelle sont branchés des groupements sulfoniques SO_3^- . Suivant cette stratégie, des films de complexe de triazole $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]$

ont été synthétisés par Nakamoto *et al.* [139] dans le but d'une intégration dans des dispositifs photoniques. Ils ont utilisé la technique de l'assemblage séquentiel par trempage successifs dans des solutions de réactif (voir figure I.33a). Les films présentent une transition de spin graduelle à 260 et 198 K, respectivement. Le même groupe a aussi fait une étude par spectrométrie Mössbauer du film et a confirmé la transition de spin avec une fraction résiduelle HS à basse température. [140] L'effet photoinduit (LIESST) sur les films fut également démontré à 4.2 K. [141] Plus récemment, Kamebuchi *et al.* [142] en utilisant la même approche ont synthétisé un film composite $[\text{Fe}^{II}(\text{diAMsar})]$ -Nafion (diAMsar = 1,8-diaminosarcophagine) préservant les propriétés du matériau massif et étant sensible au pH (voir figure I.33d).

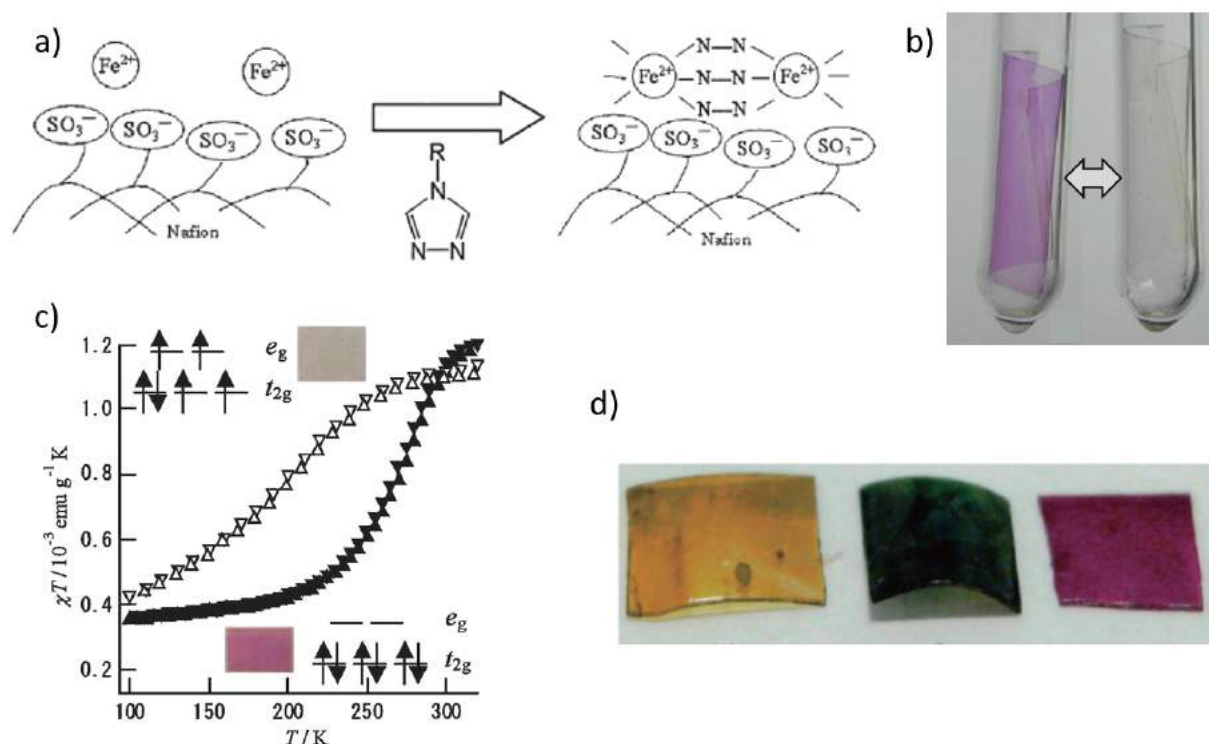


Figure I.33 – (a) Représentation schématique de la préparation du film SCO/Nafion [139], (b) photographie des films composites, à gauche dans l'état BS et à droite dans l'état HS [139] (c) Mesure à température variable de la susceptibilité magnétique du film composite [139] (d) film composite $[\text{Fe}^{II}(\text{diAMsar})]$ -Nafion sensible aux variations de pH.[142]

En 2004 Lee *et al.* [143] ont préparé des composites à base de poly(méthylmétacrylate) (PMMA) un polymère thermoplastique avec une série de complexes $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{X}_2$ (hptrz = 4-Heptyl-1,2,4-triazole et $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, Br^- , BF_4^-). Ils ont remarqué une influence de la matrice sur les propriétés de transition de spin et notamment sur la largeur du cycle d'hystérèse avec une augmentation allant jusqu'à 11 K. Cet effet dépend aussi de la charge en complexe dans le composite, l'augmentation de la charge en complexe de 10 % à 25 % en masse augmente la largeur de l'hystérèse de 3 K par rapport à la largeur de cycle du matériau massif (voir figure I.34). Toujours avec le PMMA, Gural'skiy *et al.* [144] ont dispersé le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et réalisé un film par dépôt de goutte. Ce film a été par la suite recouvert par une couche d'un

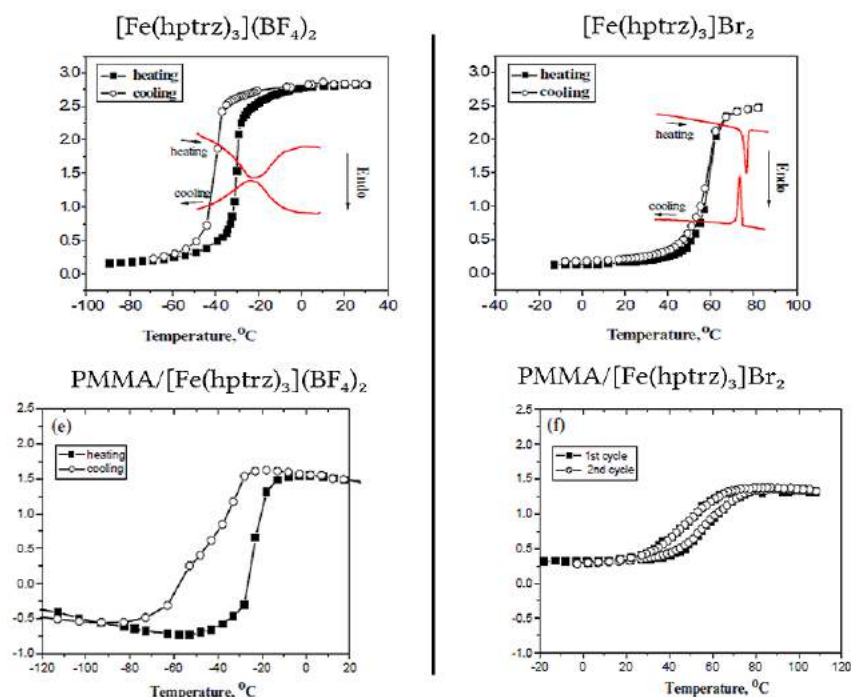


Figure I.34 – Mesure à température variable de la susceptibilité magnétique, des complexes à TS sous forme de poudre (en haut), et des composites PMMA avec une charge en complexe à TS de 10 % en masse (en bas).[143]

polymère conducteur pour former un cantilever bilame. Ce dispositif a pu être actionné par un courant électrique (effet Joule) et a permis d'effectuer un mouvement oscillatoire reproductible proche de la température ambiante (voir détails dans la partie I.3.3).

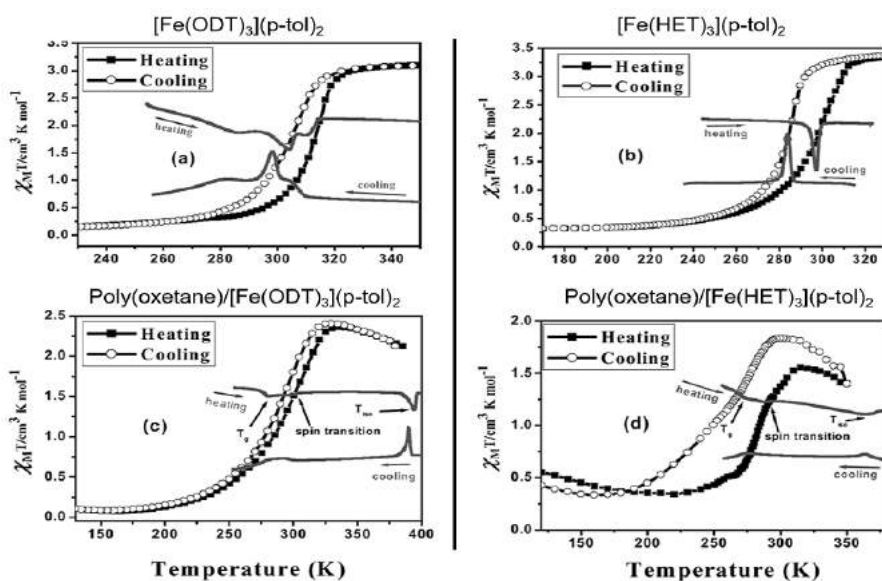


Figure I.35 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique et mesure DSC pour les complexes massifs de $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](\text{p-tol})_2$ (a) et $[\text{Fe}(\text{HET})_3](\text{p-tol})_2$ (b) et les composites correspondants avec le poly(oxetane) (c) et (d).[145]

En 2007, Jeong *et al.* [145] ont préparé un composite avec des complexes Fe(II) à transition de spin de $[\text{Fe}(\text{ODT})_3](p\text{-tol})_2$ et $[\text{Fe}(\text{HET})_3](p\text{-tol})_2$ (ODT = 4-octadecyl-1,2,4-triazole, HET = 4-(2-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole) mélangés avec un polymère cristal liquide le poly(oxétane) (figure I.35). Les propriétés magnétiques et calorimétriques des composites chargés à hauteur de 20% en masse de complexe ont montré à la fois une transition de spin dans le composite et les transitions thermiques de la matrice cristal liquide polymérique.

Composites avec des polymères électroactifs Un exemple remarquable de synergie entre un complexe à TS et un polymère conducteur actif a été reporté par Koo et Galán-Mascarós [146] qui ont élaboré un composite associant le polypyrrole (PPy) au complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Le composite est préparé en synthétisant au préalable le PPy par polymérisation oxydante et en ajoutant le complexe à TS au milieu réactionnel à hauteur de 60 % en masse. Le mélange résultant est ensuite pressé à 0.01 GPa pour obtenir un film d'une épaisseur supérieur à 50 μm . Des mesures électriques ont été réalisées sur ce film en utilisant la méthode des 4 points et une conductivité de ca. $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a été obtenue. La mesure de la conductivité en fonction de la température a révélé la même hystérèse que les mesures de susceptibilité magnétique (voir figure I.36b). Le changement d'état de spin de BS vers l'état HS est associé à

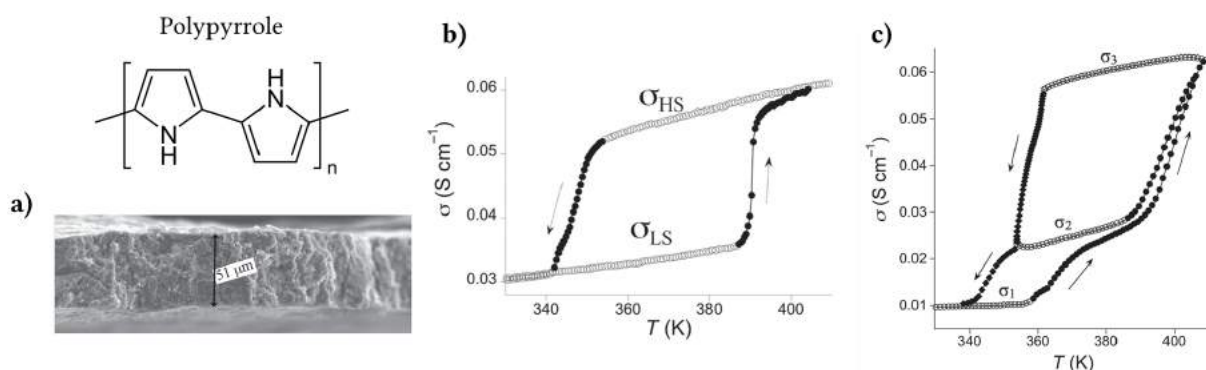


Figure I.36 – (a) Image MEB de la tranche du composite $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)/\text{PPy}$. Mesure de la conductivité diélectrique (b) dans le composite, (c) du composite $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)-[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)/\text{PPy}$. [146]

une augmentation de la conductivité du ppy de 60%. En associant deux complexes à transition de spin le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$ ($\text{NH}_2\text{-trz}$ = 4-amino-1,2,4-triazole) le composite présente trois états stables et un changement de conductivité jusqu'à 300%. Cet effet peut s'expliquer par le fait que le PPy dopé (généralement avec l'acide paratoluène sulfonique) est un polymère hautement conducteur qui possède en plus des propriétés piezorésistives, c'est à dire que sa conductivité peut changer sous l'effet d'une pression. Dans cet exemple il est proposé que l'effet de pression provient de la déformation associée à la TS qui est d'environ 10 % dans ce composé lors du passage de l'état BS à l'état HS. [147]

I.3 Dispositifs basés sur les complexes à transition de spin

Bien que les premières idées de dispositifs se concentraient sur la possibilité d'utiliser ces composés bistables comme éléments actifs de mémoires pour le stockage de l'information, la première percée applicative a été la réalisation d'un dispositif d'affichage.[41] Dans cette partie est présenté un bref état de l'art des dispositifs en cours de développement exploitant le changement des propriétés physiques : optiques (absorbance, couleur, indice de réfraction...), électriques (transport de charge...) et mécaniques (volume, densité, module d'Young...) dans le but d'application comme dispositifs photoniques, jonctions électriques bistables et actionneurs mécaniques.

I.3.1 Dispositifs photoniques

La transition de spin dans un complexe s'accompagne par un changement simultané de ses propriétés optiques : absorbance, couleur, réflectance et changement d'indice optique sous l'effet des différents stimuli externes. Ainsi, les matériaux peuvent être utilisés comme des détecteurs optiques pour observer les variations des paramètres physico-chimiques de l'environnement extérieur. Inversement, il est aussi possible d'utiliser une perturbation externe contrôlée pour déclencher la TS et entraîner le changement de ces propriétés optiques. Ce qui peut être dans ce cas assimilé à un dispositif photonique commutable. Ces deux approches sont discutées par la suite.

Détecteurs photoniques Le changement de couleur entre les états HS et BS est une propriété qui peut être visible à l'oeil nu. Plusieurs idées et concepts ont été proposés dans la littérature exploitant cette propriété. En particulier, les propriétés thermo/piezo/vapo/solvato-chromiques ont permis le développement de revêtements et peintures "intelligentes". Par exemple, un ensemble de capteurs de température colorimétriques utilisant un composite à transition de spin avec un polymère a été développé pour une détection rapide des variations de température (voir figure I.37a).[148] Une autre preuve de concept exploite la modulation d'une émission de luminescence par la transition de spin pour une application en micro-thermométrie.[149] Des films minces de plusieurs complexes Fe-triazoles dopés avec des luminophores organiques ont été déposés par enduction centrifuge sur des micro- et nanofils métalliques qui ont été chauffés par effet Joule. Par exemple, un film de 150 nm d'épaisseur du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})](\text{tos})_2$ dopé avec la Rhodamine 110 a été déposé par enduction centrifuge sur un circuit contenant un fil d'or (voir figure I.37b). Le fort confinement de l'augmentation de température au voisinage du fil est nettement perceptible comme le montrent les différents profils de distribution de la température. Avec une connaissance précise de la relation entre l'intensité de luminescence et la température, une cartographie spatiale de la température peut être réalisé.

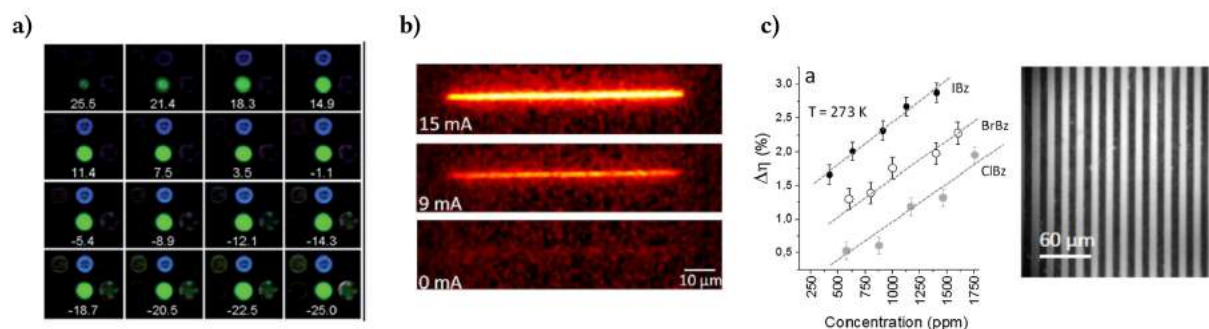


Figure I.37 – Exemples de détecteurs photoniques. (a) Ensemble de capteurs de température colorimétriques utilisant différents complexes à TS dans différentes matrices polymériques.[148] (b) Cartographie de température par un film à TS luminescent déposé sur un nanofil d'or chauffé par effet Joule.[149] (c) Image MEB d'un réseau de diffraction du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et variation de l'efficacité de diffraction (η) en fonction de la concentration de molécules de chloro-, bromo- et iodo-benzène (IBz, BrBz, ClBz) dans l'atmosphère.[150]

Un autre domaine qui pourrait tirer profit des propriétés des matériaux à transition de spin en vue de la réalisation d'applications est celui des capteurs de vapeurs et de gaz. Il a été montré que les propriétés de transition de spin des composés de la famille des clathrates de Hofmann tridimensionnels sont également sensibles à l'inclusion de molécules de vapeurs et de gaz dans leurs pores. Suivant cet objectif, Bartual-Murgui *et al.* [150] ont exploité un réseau micrométrique du polymère de coordination poreux $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (bpac = bis(4-pyridyl)acetylene)) fabriqué par une combinaison de technique de photo-lithographie et d'assemblage séquentiel. Ce système a pu être utilisé pour suivre quantitativement la concentration atmosphérique de différent halogénobenzènes à travers une variation de l'efficacité de diffraction du réseau (voir figure I.37 c)).

Les dispositifs photoniques commutables Comme mentionné précédemment les premiers dispositifs optiques commutables utilisant des complexes à TS ont été développés par Kahn *et al.* [54] pour l'affichage. Un substrat d'alumine sur lequel est imprimée une matrice de plots commandés séparément par effet Joule est recouverte d'une couche mince d'un complexe à TS. Au départ, le composé est dans l'état BS, de couleur violette. Par adressage thermique de certains plots (chauffage électrique), le complexe à TS déposé commute dans l'état HS, de couleur blanche. De cette façon, il est possible d'écrire une information, ici par exemple le chiffre 7 apparait. L'effacement s'obtient grâce à un dispositif de refroidissement de type Peltier situé sous le substrat (voir figure I.38 a)).[41]

Un autre exemple, celui d'un cristal photonique 1D, a été construit par Mounaix *et al.* [151] en alternant des couches de verre et d'air dans lequel un complexe à TS a été ajouté en tant que couche de défaut. Ils ont pu démontrer un décalage de 15 GHz du mode de défaut du cristal photonique centré à une fréquence autour de 0.255 THz associé au changement d'état de spin (voir figure I.38b). D'autre part, notre groupe a pu montrer qu'une nanostructure plasmonique

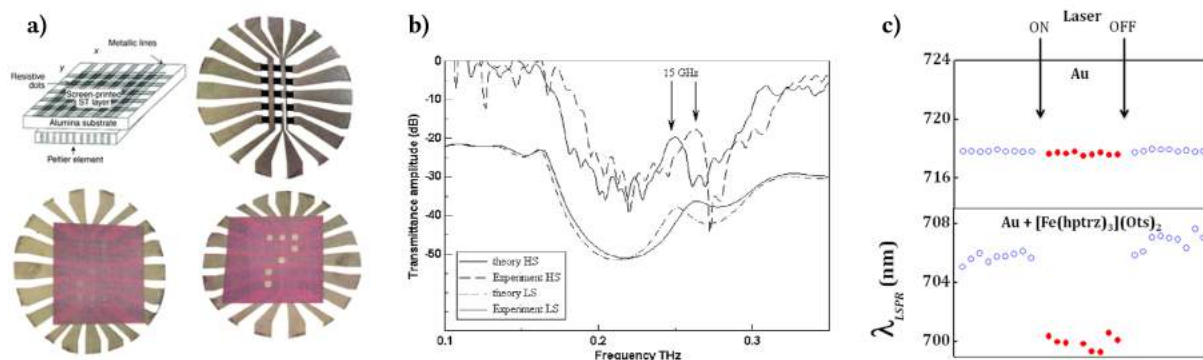


Figure I.38 – Exemples de dispositifs photoniques commutables. (a) Dispositif d'affichage thermo-chrome élaboré par Kahn et Martinez [41] (b) Spectre de transmission optique du cristal photonique avec un complexe à TS ayant un rôle de défaut entraînant un décalage de 15 GHz du mode de défaut avec la TS.[151] (c) adécalage de la résonance plasmonique d'une nanostructure d'or recouverte d'une couche mince d'un complexe à TS avec un laser.[152]

d'or recouverte d'une couche mince d'un complexe à TS peut être assimilée à un dispositif commutable, en décalant la résonance plasmonique avec un laser qui permet de modifier l'état de spin de la couche (voir figure I.38c).[152]

I.3.2 Jonctions ou dispositifs électriques

En termes de propriétés électriques, les complexes à TS sous forme de matériaux massifs peuvent être considérés comme des diélectriques presque parfaits. Ils présentent une dépendance à la TS de leur constante diélectrique et de leur conductivité mais dans la plupart des cas la valeur absolue et leur variation restent modérées, et offrent au final des capacités limitées pour une utilisation dans les dispositifs macroscopiques. Dans ce contexte, les complexes à TS ne présentent pas de réponse réversible à un champ ou courant électrique.[153] À une échelle bien plus petite, des molécules isolées ont aussi été étudiées récemment dans le contexte de l'électronique moléculaire et la spintronique. Ces études révèlent des propriétés remarquables, incluant une commutation de la résistance par une tension de polarisation ("voltage-bias"), et par effet Kondo, des propriétés de memristance et la commutation par courant polarisé en spin. [118, 125, 154–157] Cependant ces dispositifs basés sur des molécules isolées sont à présent difficiles à intégrer dans les technologies contemporaines. Quelques exemples illustrant les différents types de dispositifs électriques intégrant des complexes à TS sont présentés par la suite.

Matsuda *et al.* [158] ont construit une diode électroluminescente organique (OLED) en utilisant un film de 50 nm d'épaisseur du complexe moléculaire $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (1-bpp = 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine) dopé avec la chlorophylle-a, un luminophore. Ce film a été déposé par enduction centrifuge sur une anode d'oxyde d'indium-étain (ITO) puis recouvert par une cathode métallique d'aluminium. Les auteurs se sont focalisés sur la possibilité de moduler

les propriétés d'électroluminescence en utilisant la transition de spin. En effet, le dispositif présente de l'électroluminescence dans l'état HS alors que dans l'état BS l'émission de lumière est bloquée. Les auteurs ont proposé un mécanisme dans lequel l'injection des électrons dans le luminophore est supprimée dans l'état BS du complexe à cause de la modification de l'énergie de son orbitale moléculaire la plus basse non-occupée.[159] Ce résultat encourageant ouvre la voie pour développer des dispositifs utilisant une modulation de la barrière d'injection des charges en exploitant la variation du gap entre les orbitales HO (orbitale la plus haute occupée "HOMO") et BV (orbitale basse vacante "LUMO") entre les deux états de spin (voir figure I.39).

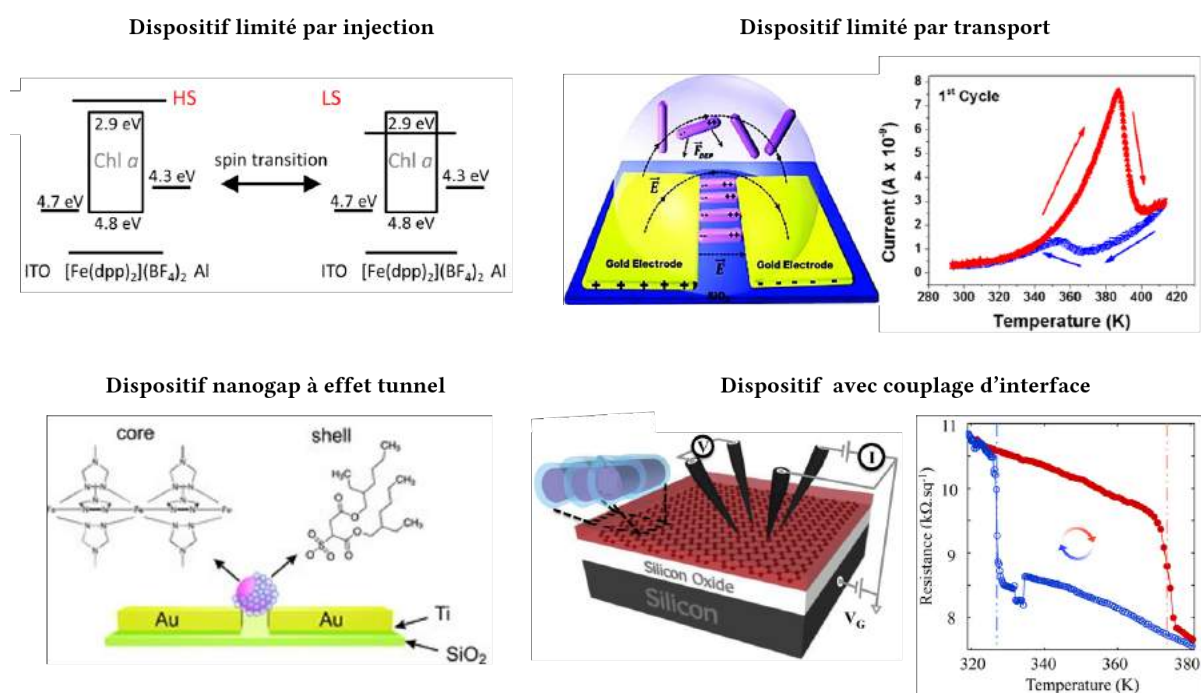


Figure I.39 – Exemples des différents types de jonctions exploitant des complexes à TS.[159–162]

Une approche différente a été exploitée pour réaliser des dispositifs dans lesquels des micro- et nanoparticules à transition de spin sont utilisées pour connecter des électrodes planes. Différentes configurations ont été reportées : deux électrodes connectées par une particule unique [161] ou bien des groupes d'électrodes interdigitées connectées par un grand nombre de particules.[160] Lorsque l'espacement entre les électrodes est large (> 10 nm), les propriétés électriques du dispositif sont dominées par le changement intrinsèque de la conductivité du composé à TS. Les études se sont principalement portées sur le complexe bien connu et robuste $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui présente un changement de conductivité accompagnant la TS allant de un à deux ordres de grandeur. Cette variation de conductance a pu être reproduite en mesurant la résistance du dispositif (voir figure I.39).[160] Cependant ce changement est encore trop faible car plusieurs ordres de grandeur sont nécessaires pour espérer utiliser ces matériaux dans des applications électroniques telles que les transistors.

Une alternative consiste à réduire l'écart entre les électrodes pour que le transport s'effectue

par effet tunnel des porteurs de charge. Prins *et al.* [161] ont déposé des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ entre des électrodes espacées de 5-10 nm. L'effet tunnel a pu clairement être observé dans ce dispositif qui a montré une inversion de la variation de conductance par rapport aux mesures sur les électrodes interdigitées précédemment évoquées, [160] ainsi que par rapport à celles réalisées sur le matériau massif (voir figure I.39). D'après les auteurs cette inversion pourrait provenir de l'augmentation des distances Fe-N associées à la TS lors du passage de l'état BS à l'état HS qui entraînerait une réduction de la barrière tunnel.

Un autre dispositif a été récemment proposé par Dugay *et al.* [162] qui ont utilisé des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pour moduler le transport de charge d'une feuille de graphène. Ils ont montré que la TS thermo-induite des particules peut être observée indirectement en mesurant la variation de la conductivité du graphène (voir figure I.39). Le complexe à TS a donc un rôle différent dans ce dispositif, il sert à commuter la mobilité des porteurs de charge grâce à un couplage d'interface. Il a été proposé que l'origine de ce couplage pourrait provenir de la dispersion des porteurs de charge à l'interface qui dépend de l'état de spin probablement dû à la variation de la permittivité diélectrique des particules.

I.3.3 Dispositifs mécaniques

Par définition un actuateur est un dispositif qui permet de convertir une source d'énergie en mouvement de manière contrôlable. De nos jours, ces dispositifs reposent principalement sur des matériaux tels que les céramiques piezoélectriques ou bien les alliages à mémoire de forme. Malgré tout, il est difficile de remplir toutes les conditions requises par le domaine (force, déplacement, efficacité, vitesse, contrôle et stabilité) pour une intégration dans de réels dispositifs mécaniques. Dans ce contexte, les complexes à TS représentent une perspective intéressante notamment grâce aux différents stimuli pouvant induire la TS.[163] De plus les performances mécaniques des complexes sont *a priori* bonnes : des déformations à hauteur d'environ 10 % ainsi qu'une bonne densité de travail (jusqu'à 50 J cm^{-3}) ont été associées au changement d'état de spin.

Par exemple, un prototype d'actuateur électromécanique a été réalisé dans le groupe par Gural'skiy *et al.* [144] en exploitant la transition de spin pour convertir l'énergie électrique en mouvement mécanique. Des particules du complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été dispersées dans une matrice de PMMA (poly(méthylmethacrylate)) et un film autoportant a été formé par évaporation de goutte. Le système bilame est constitué d'une couche du composite à TS et d'une couche d'un polymère composite bon conducteur électrique (voir figure I.40). Une flexion du bilame associée à la TS a été observée et ce dernier a été cyclé plusieurs centaines de fois avec un stimuli électro-thermique (effet Joule). Ce dispositif a pu montrer une actuation induite par un courant électrique, ou une variation de la température. Cependant la fréquence d'oscillation de 0.5 à 10 Hz est limitée par la diffusion de la chaleur. D'autre part, la densité de travail est contrôlée par la charge de la matrice polymérique en complexe.

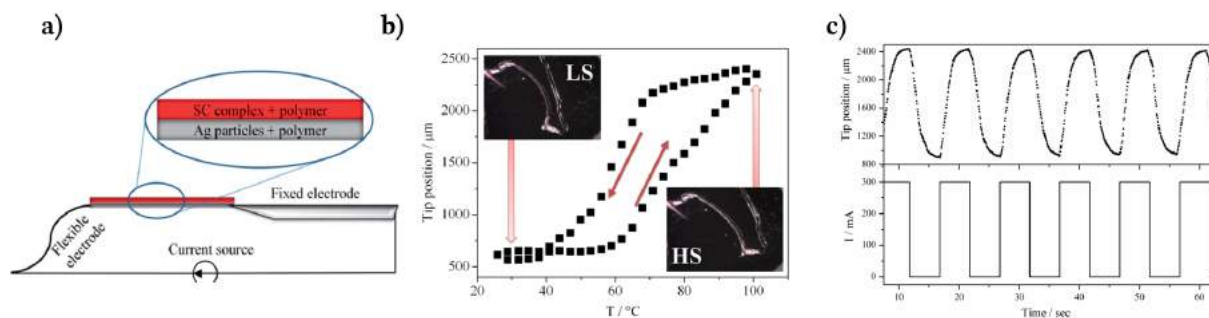


Figure I.40 – Actuateur électromécanique à TS. (a) Représentation schématique du cantilever bilame connecté à deux électrodes (b) variation thermique de la déflexion du cantilever; les photos montrent les positions extrêmes du cantilever pour les deux états de spin, (c) variation électrique (chauffage par effet Joule) de la déflexion du cantilever.[144]

Par la suite Chen *et al.* [164] ont construit un système bilame similaire auquel ils ont intégré un système de détection piézorésistif. Ils ont préparé un composite $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)/\text{polycarbonate (PC)}$ déposé sur une plaque en alliage Constantan sensible aux déformations. La dépendance en température de la tension à travers un pont de Wheatstone présente une boucle d'hystérèse associée à la TS. La tension mesurée provient de la plaque conductrice cependant il est possible d'observer le phénomène de la transition de spin à travers le couplage mécanique entre les deux couches.(voir figure I.41)

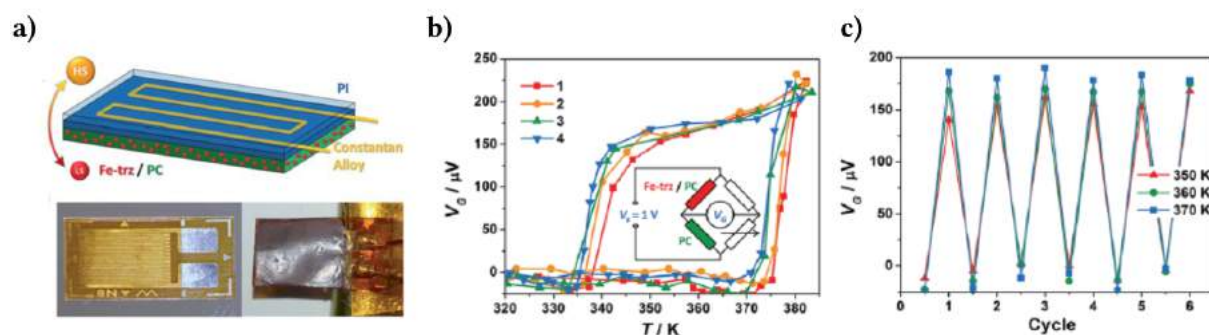


Figure I.41 – (a) Représentation schématique du dispositif Fe-triazole-constantan (b) Tension bistable mesurée dans un pont de wheatstone (c) tension sous l'effet de plusieurs cycles thermiques. [164]

I.4 Objectifs de ces travaux de thèse

Nous avons vu dans cette partie introductive que la transition de spin est un phénomène riche ayant soulevé récemment de grands défis pour la communauté comme par exemple la réduction de taille pour aller du matériau massif vers des nano-objets, la synthèse de complexes à transition de spin présentant une TS abrupte avec large hystérèse proche de la température ambiante ou bien plus récemment la synthèse de nanocomposites à transition de spin.

Un nouveau défi consiste à intégrer les complexes à TS dans des dispositifs pertinents dans le contexte technologique actuel. Ainsi trois grandes familles d'applications en mécanique, en électronique et en photonique ont été identifiées. Sur la base des précédents travaux dans le groupe et des travaux reportés dans la littérature, nous avons pu dégager l'idée que la synthèse de complexe à TS sublimable pour réaliser des films minces et l'élaboration de films composites à base de complexe à TS devraient permettre d'aller plus loin dans les possibilités d'intégration de ces matériaux. Par ailleurs, dans cette perspective, il conviendra de choisir ou élaborer les complexes à TS adaptés pour un composite donné ou une application visée.

Dans ce but, les travaux de cette thèse sont focalisés sur deux approches synthétiques. Selon une première voie, nous avons choisi de synthétiser et utiliser des molécules à TS sublimables pour élaborer des films minces. Les avantages de cette technique : le contrôle de l'épaisseur, la bonne homogénéité des films obtenus et la possibilité de nano-structuration sont en adéquation avec les nouvelles techniques de micro- et nano-fabrications. En effet, ces films minces pourraient jouer le rôle d'éléments actifs dans des jonctions électriques ou des systèmes MEMS et NEMS. La deuxième approche consiste à synthétiser et intégrer des (nano)particules dans une matrice polymérique pouvant être active (piezo-, pyro-, ferroélectrique, etc.) pour former des (nano)composites actifs. Cette approche plus versatile permet de préparer des films avec une large gamme d'épaisseurs allant des films minces aux films autoportants macroscopiques. Ces derniers constituent de bons candidats dans le domaine de la mécanique pour l'élaboration de muscles artificiels. Ces deux approches seront traitées dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Les complexes à TS sublimables : synthèses, caractérisations et films minces

Le nombre de complexes à TS sublimables rapportés dans la littérature est limité comme illustré par le tableau I2 (9 complexes), avec seulement 5 complexes sublimés rapportés avant le début de cette thèse. Tous ces complexes présentent une TS loin de la température ambiante. Cela s'explique notamment par les prérequis contraignant évoqués précédemment pour qu'un complexe soit sublimable. Dans une première partie, nous avons synthétisé le complexe sublimable $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ qui présente une température de transition à basse température (163 K) et nous nous sommes focalisé sur l'intégration des films de complexes sublimables. La sublimation de ce complexe a déjà été rapportée et présente l'avantage de donner des films homogènes et avec une faible rugosité.[123, 124] Ce complexe est donc un bon candidat pour tenter d'intégrer des complexes à TS dans différents dispositifs. Au préalable, ce complexe a été caractérisé en réalisant une étude de substitution isotopique par spectroscopie Raman complétée par des mesures synchrotrons en spectroscopie Mössbauer inélastique (NIS). Ces techniques requièrent la préparation d'échantillons de complexes ferreux complètement enrichis en ^{57}Fe . Le but étant, d'une part d'identifier les modes de vibration Fe–ligand qui sont des marqueurs de la TS avec la spectroscopie Raman et d'autre part, de déterminer les paramètres de la dynamique du réseau cristallin avec le NIS. Nous pouvons par exemple obtenir le module d'Young en prévision de l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs mécaniques. Il sera aussi question de préparer puis de caractériser ces films avec les techniques les plus adaptées en fonction de l'épaisseur visée (spectroscopie d'absorption UV-Vis et de plasmons de surface délocalisés (SPR)...). Les films de différentes épaisseurs seront par la suite intégrés dans des jonctions électriques pour notamment étudier le mécanisme de conduction mis en jeu en fonction de l'état de spin et de l'épaisseur de la couche active dans la jonction mais aussi intégrés dans des dispositifs MEMS.

Compte tenu de la température de transition de spin plutôt basse et afin d'aller plus loin dans cette étude, dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés au complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ présentant une TS proche de la température ambiante et centrée à 333 K. Dans un premier temps, une étude cristallographique détaillée sur mono-cristaux a été menée pour tenter de corréler les propriétés de TS avec la structure cristalline. La bonne qualité des cristaux a permis de réaliser une étude de microscopie optique pour observer la cinétique de propagation de la TS (phénomène de nucléation de croissance). Ce complexe a pu être également sublimé et intégré dans les dispositifs électroniques et mécaniques.

II.1 Complexes de Fe(II) à base d'unité pyrazolylborate

II.1.1 Synthèses des complexes

La synthèse du complexe s'effectue en deux étapes (voir figure II.1) : dans un premier temps, les ligands bidentés pyrazolylborate coordinent le centre fer et il y a formation d'un complexe intermédiaire soluble dans le méthanol en accord avec une structure publiée récemment.[165] Dans un deuxième temps, l'ajout d'un équivalent de ligand phénantroline entraîne la formation du complexe stable de couleur pourpre qui précipite. Il est à remarquer que le rendement de la première étape n'est pas équimoléculaire car suite à cet ajout de phénantroline, il reste une quantité résiduelle d'ion Fe^{2+} en solution qui forme le complexe soluble $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Mode opératoire : Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. Le sel $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comprenant 92 % de l'isotope de ^{56}Fe (0.9079, 2.7 mmol) est ajouté à une solution de bis(1-pyrazolyl)borohydrate de potassium (1.0000 g, 5.4 mmol) et d'acide ascorbique (10 mg) dans le méthanol (30 cm^3). La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 1 h. Le sel KBF_4 formé est filtré sous argon par canule. Un équivalent de ligand phénanthroline (0.5355 g, 2.7 mmol) est ensuite ajouté par petite portion à la solution de complexe intermédiaire sous agitation. Le complexe de couleur pourpre précipite instantanément. Après 1 h d'agitation, le solide est filtré, lavé deux fois avec 10 cm^3 de MeOH à froid puis séché sous vide pendant 24 h. Une poudre micro-cristalline de couleur pourpre stable dans l'air est obtenue (rdt : 83 %). I.R : $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1624, 1591, 1513 ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1159. Analyse élémentaire (calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{Fe}$, C, 54.39 ; H, 4.56 ; N, 26.43) donne C, 53.82 ; H, 4.30 ; N, 26.18.

Pour la synthèse du complexe enrichi, le sel de fer $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a dû être préalablement synthétisé à partir du ^{57}Fe métallique pur. La synthèse s'effectue de la même manière que précédemment mais avec des quantités réduites en raison du coût du ^{57}Fe . L'utilisation d'une quantité appropriée de solvant est le point critique de cette réaction.

Mode opératoire : Synthèse du sel de fer $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une plaque de ^{57}Fe métallique (96% de ^{57}Fe) (130 mg, 2.3 mmol) a été mélangée avec 0.3 cm^3 d'acide HBF_4 (50% wt, 4.8 mmol) et agitée à 70 °C sous une atmosphère d'argon pendant 6 h pour former une poudre

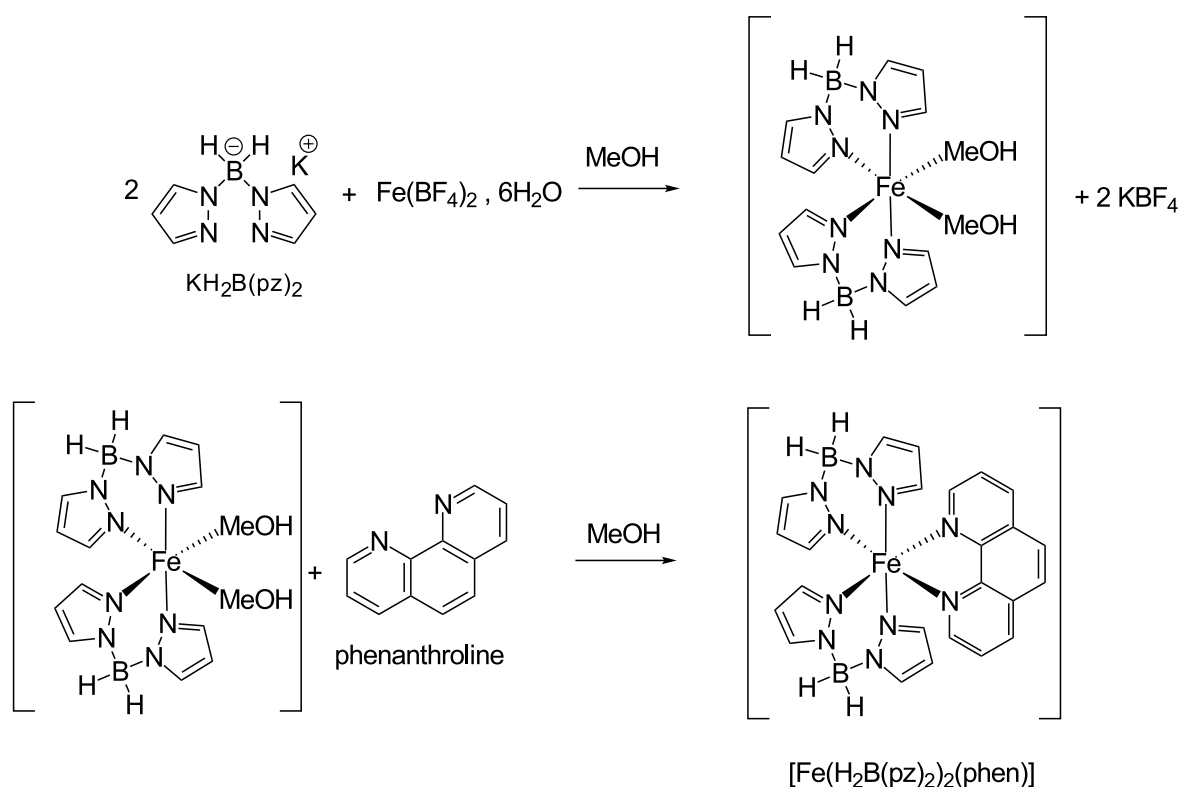


Figure II.1 – Schéma réactionnel de la synthèse du complexe [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]

blanche de $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Le complexe enrichi [$^{57}\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})$] a été synthétisé en ajoutant le sel $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (51.8 mg, 0.15 mmol) à une solution de potassium bis(1-pyrazolyl)borohydride (57.1 mg, 0.30 mmol) dans le méthanol (2 cm³) avec de l'acide ascorbique 1 mg. Le mélange est agité pendant 1 h. La solution est filtrée par canule et la phénantroline (30.4 mg, 0.15 mmol) est ajoutée sous agitation pour former un précipité pourpre qui a été lavé une fois avec 2 cm³ de MeOH à froid puis séché sous vide pendant 24 h (31.9 mg, rdt :40 %). L'analyse élémentaire (calculée pour C₂₄H₂₄N₁₀B₂Fe, C, 54.39 ; H, 4.56 ; N, 26.43) donne 53.91 ; H, 4.44 ; N, 26.23.

Des mono-cristaux du complexe enrichi et non-enrichi ont été obtenus en utilisant la diffusion lente liquide/liquide d'une solution de dichlorométhane concentrée en complexe avec l'hexane 1 : 2. Après 2 semaines, des cristaux appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus.

II.1.2 Étude des propriétés de la transition de spin

La figure II.2a montre la mesure de la susceptibilité molaire magnétique correspondant à deux cycles thermiques consécutifs de la poudre du complexe. Conformément aux résultats rapportés pour le composé, la transition de spin est abrupte et centrée à 163 K avec une petite hystérèse de 2 K.[122] Les valeurs de $\chi_M T$ sont de 0.17 cm³ mol⁻¹ K dans l'état BS et 3.4

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ dans l'état HS. Un comportement identique a pu être observé pour la poudre enrichie avec le ^{57}Fe . En effet, le changement de fréquence vibrationnelle induit par le changement de la masse isotopique reste faible. Cela n'entraîne que des changements mineurs de l'énergie vibrationnelle du point zéro et de l'entropie vibrationnelle, ainsi aucun effet résultant de la substitution isotopique n'a pu être clairement observé.

La figure II.2b présente la dépendance en température de la réflectivité optique de la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. Dans l'état BS, le complexe est violet foncé alors qu'il est pourpre dans l'état HS. L'observation de ce changement de couleur peut permettre l'obtention d'une courbe de transition. La courbe de réflectivité optique obtenue est en accord avec la mesure magnétique à l'exception de l'augmentation graduelle à partir de 175 K qui pourrait provenir d'une modification de la rugosité et/ou de la cristallinité de la surface analysée.

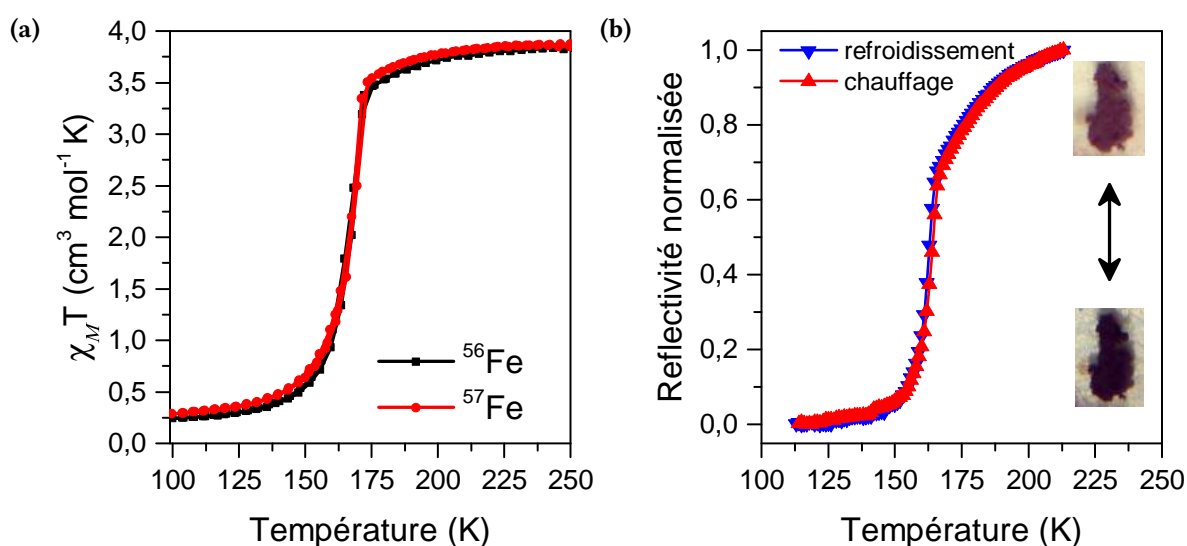


Figure II.2 – Courbes de transition de spin. (a) Susceptibilité magnétique molaire de la poudre des complexes de ^{56}Fe et ^{57}Fe et (b) réflectivité optique de la poudre du complexe ^{56}Fe en fonction de la température avec une vitesse de balayage en température de 2 K min^{-1} .

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe peut être utilisée pour déterminer la pureté du composé et le taux de conversion de la TS (figure II.3). Le tableau II.10 récapitule les valeurs des paramètres Mössbauer provenant de l'ajustement avec la méthode des moindres carrés. Le doublet principal observé à 220 K est caractérisé par des valeurs d'éclatement quadripolaire (Δ_{eq}) de 1.622(9) et 1.603(10) mm s^{-1} et de déplacement isomérique (δ) de 1.0627(43) et 1.0660(53) mm s^{-1} , pour le complexe de Fe naturel et de ^{57}Fe , respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques d'une espèce Fe(II) dans l'état HS. Lorsque la température diminue à 80 K un nouveau doublet apparaît et est caractéristique de l'état BS avec $\Delta_{eq} = 0.3983(30)$ et $0.4040(32) \text{ mm s}^{-1}$ et $\delta =$

0.5100(15) et 0.5113(18) mm s^{-1} , pour le complexe de Fe naturel et de ^{57}Fe , respectivement. Pour les deux complexes, la transition de spin est presque complète (>80-90%) avec dans les deux cas une fraction résiduelle BS ($\approx 10\%$) à haute température. De plus le spectre de l'échantillon enrichi indique la présence d'une espèce Fe(III) qui pourrait provenir d'une oxydation lors de la synthèse préalable du sel de $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$.

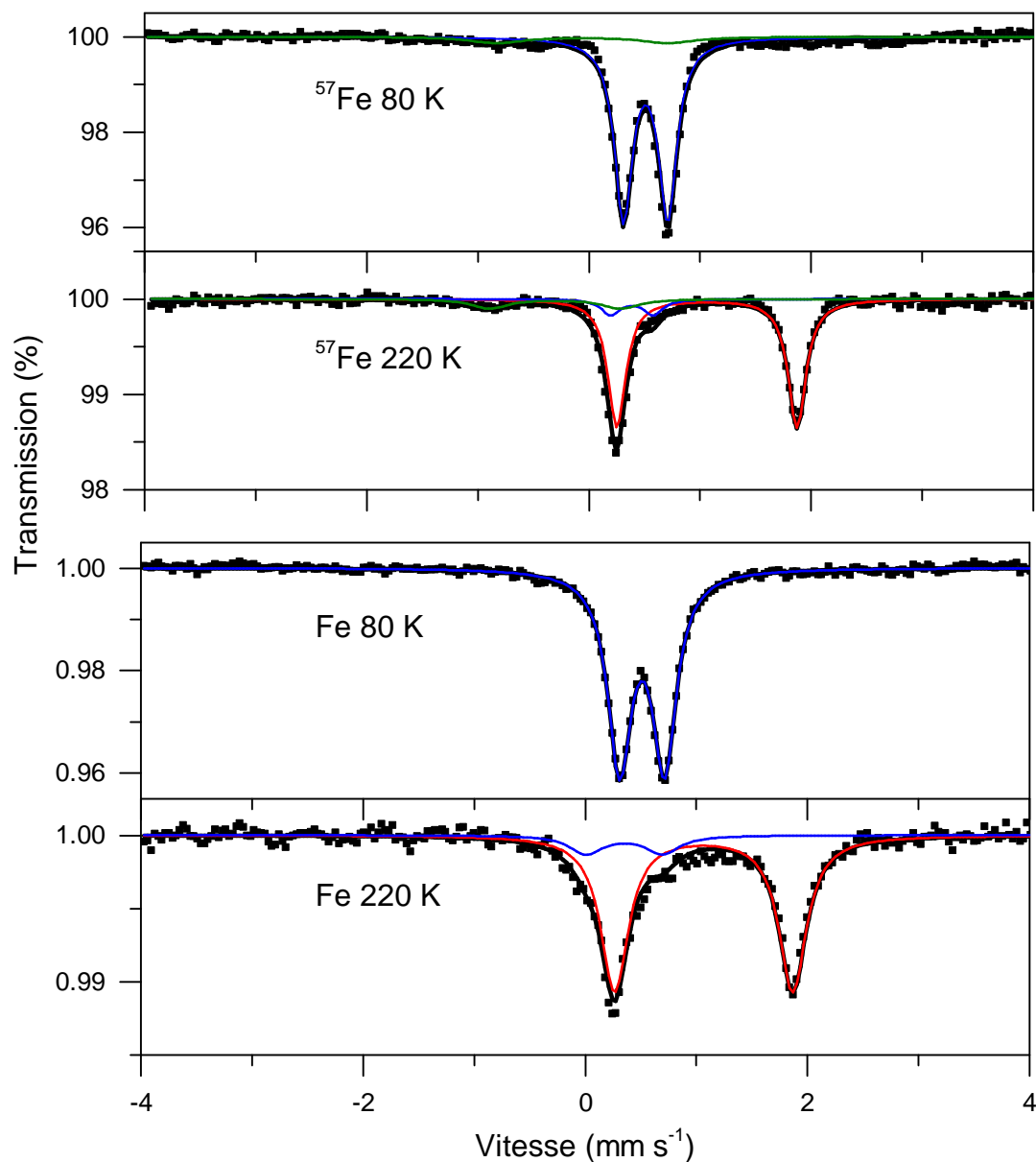
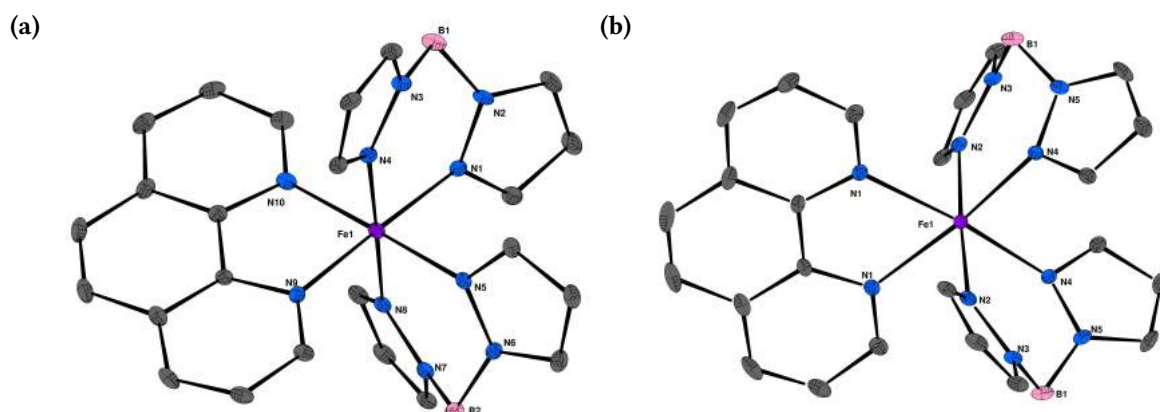


Figure II.3 – Spectres Mössbauer enregistrés à 80 K (BS) et 220 K (HS) pour les deux complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ et le complexe enrichi.

Tableau II.1 – Tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer.

Complexe	T / K	δ / mm s ⁻¹	Δ_{eq} / mm s ⁻¹	Aire / %
⁵⁷ Fe HS	220	1.0627(43)	1.622(9)	78.0(28)
		0.386(30)	0.382(64)	10.0(26)
		-0.336(84)	1.18(16)	12.0(29)
⁵⁷ Fe BS	80	0.5100(15)	0.3983(30)	90.2(14)
		-0.062(79)	1.55(15)	9.8(22)
⁵⁶ Fe HS	220	1.0660(53)	1.603(10)	87.4(37)
		0.353(53)	0.687(97)	12.64(29)
⁵⁶ Fe BS	80	0.5113(18)	0.4040(32)	100

La diffraction des rayons X sur mono-cristaux a été réalisée à 100 et 240 K sur des cristaux du complexe non enrichi. Les structures ont pu être déterminées dans les deux états de spin (voir tableau II.2 et figure II.4). En accord avec les publications précédentes sur ce composé [122] les cristaux cristallisent dans le groupe d'espace C2/c monoclinique (Z = 4) dans l'état HS (240 K) puis une transition de phase structurale accompagne la TS vers un groupe d'espace primitif Pī (Z = 2) (voir Annexe B.1 pour les tableaux récapitulatifs de l'étude cristallographique).

**Figure II.4** – Représentation de la structure X du complexe [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)] (a) à 100 K dans l'état BS et (b) à 240 K (HS).

La déformation autour des complexes octaédriques à TS peut être décrite par différents paramètres. Le paramètre structural Σ est habituellement utilisé pour décrire cet aspect.[166] Il est défini par la somme des déviations (de 90 °) des 12 angles cis ϕ dans la sphère de coordination et est de 32.1° (100 K) et 41.5° (240 K) dans ce cas. Une autre possibilité pour évaluer la distorsion octaédrique est de considérer le paramètre de distorsion Θ . Celui-ci est défini par la somme des déviations de 60° des 24 angles θ correspondant aux angles N–Fe–N mesurés sur la projection de deux faces triangulaires de l'octaèdre projetés le long de son axe et du plan médian contenant

l'ion métallique.[167] Pour ce complexe nous avons trouvé $\Theta_{BS} = 112^\circ$ et $\Theta_{HS} = 143^\circ$. La différence importante entre les deux états de spin peut s'expliquer par le changement de la longueur des liaisons métal-ligand. En effet, les distances moyennes à 100 K and 240 K des liaison Fe-N sont respectivement de 1.992 Å et 2.182 Å ce qui correspond à une augmentation d'environ 8.7 % en augmentant la température. Il a aussi été possible de calculer le volume de l'octaèdre de coordination (V_p) et sa variation afin de pouvoir estimer le niveau de complétion de la transition de spin.[166] L'augmentation de 23 % de V_p allant de 10.5 Å³ (100 K) à 13.7 Å³ (240 K) est en accord avec ce qui est attendu pour une transition de spin complète. Concernant les interactions intermoléculaires qui peuvent être dans certains cas utilisées pour expliquer les propriétés de TS, les structures aux deux températures présentent des interactions $\pi - \pi$ entre les ligands phénantroline des molécules voisines (figure II.5). Ces interactions sont plus fortes dans la structure BS à 100 K avec une distance phen-phen de 3.851(6) et un angle d'inclinaison de 1.7°. Cependant, à cause du changement de phase structurale, il est difficile de faire la corrélation entre structure et les propriétés de TS.

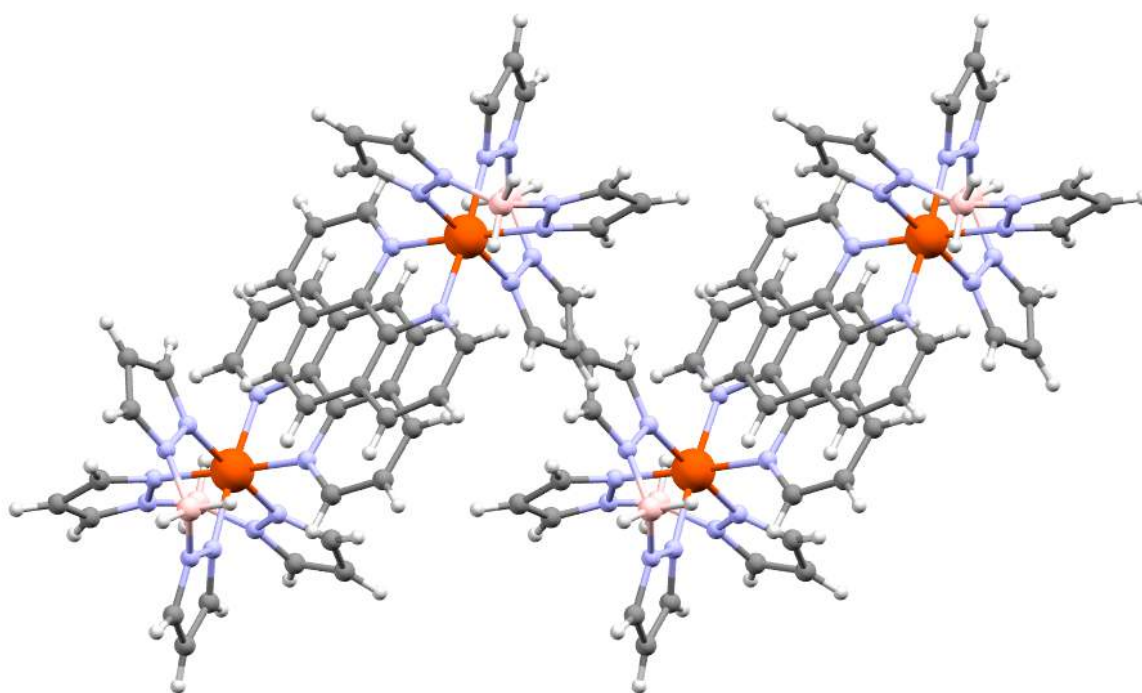


Figure II.5 – Représentation de l'empilement cristallin selon l'axe a dans l'état BS à 80 K indiquant la présence d'interaction $\pi - \pi$.

La figure II.6 montre l'évolution du volume de la maille cristalline normalisée (V/Z) du complexe en fonction de la température entre 80 et 240 K obtenue par diffraction des rayons X sur poudre dans les deux états de spin et qui présente une diminution d'environ 9 % lors du passage de l'état HS vers l'état BS. Cette étude permet également de constater la faible dilatation thermique du complexe.

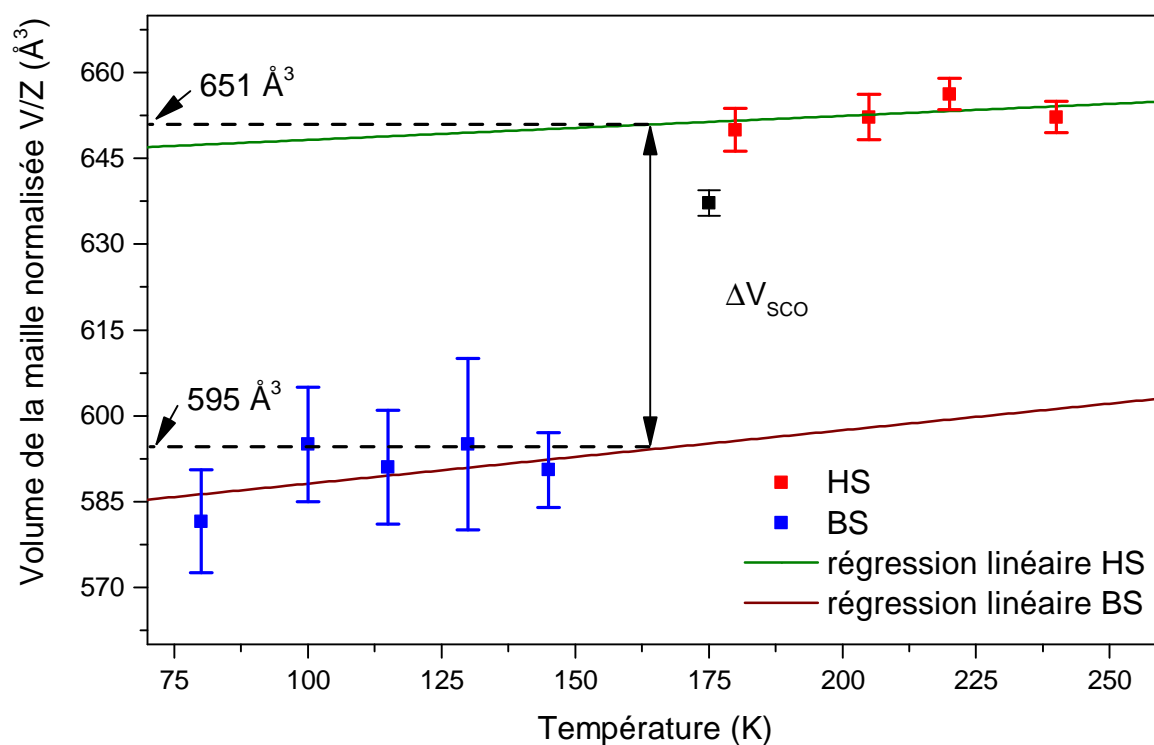


Figure II.6 – Évolution du volume normalisé de la maille cristalline (V/Z) en fonction de la température.

Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des paramètres cristallographiques issus de la diffraction X sur mono-cristaux du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$.

Température	100 K	240 K
Formule empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$
M/ g mol^{-1}	530	530
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/c$
Z	2	4
a/Å	10.5584(7)	17.3957(11)
b/Å	11.0235(8)	16.0641(10)
c/Å	11.6905(8)	10.5884(7)
$\alpha/^\circ$	$86.624(3)^\circ$	90
$\beta/^\circ$	$70.183(3)^\circ$	$121.657(3)^\circ$
$\gamma/^\circ$	$69.555(3)^\circ$	= 90
Volume/Å ³	1196.71(14)	2518.6(3)
Densité calc./ kg m^{-3}	1471	1398

II.1.3 Étude par spectroscopie Raman et NIS de la dynamique du réseau cristallin

En général, le spectre vibrationnel des complexes est fortement affecté par la transition de spin principalement dans la région des basses fréquences ($< 600 \text{ cm}^{-1}$). Les techniques de spectroscopies Raman et infrarouge (IR) sont souvent utilisées pour détecter et caractériser la transition de spin dans ces complexes.[11, 168, 169] Une autre technique présentant un intérêt particulier est la diffusion inélastique nucléaire (NIS) [170, 171], qui repose sur l'effet Mössbauer [172] et consiste à mesurer le spectre d'énergie de la diffusion inélastique par les noyaux de fer en utilisant une source synchrotron.

Le NIS donne accès à la densité d'état vibrationnel partielle (pVDOS) associée au déplacement du noyau Mössbauer dans un solide. Ces dix dernières années, plusieurs complexes à TS (Fe^{II} et Fe^{III}) ont été étudiés avec cette technique.[173–180] Ces travaux se concentrent principalement sur les modes optiques et utilisent le NIS en conjonction avec les spectroscopies IR et Raman et les théories de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour analyser les changements des spectres vibrationnels associés à la TS et leurs effets sur les propriétés thermodynamiques comme l'entropie vibrationnelle. Une étude NIS récente sur la partie acoustique de la pVDOS a permis d'extraire les paramètres de la dynamique du réseau cristallin, comme la température de Debye et la vitesse du son de Debye ainsi que le module d'Young dans les deux états de spin. [181] La connaissance des grandeurs physiques expérimentales et particulièrement l'obtention du module élastique est extrêmement intéressante pour l'exploitation des complexes à TS dans des dispositifs mécaniques.

Pour faire une analyse NIS, les complexes de fer sont généralement enrichis avec du ^{57}Fe . Cet enrichissement offre aussi la possibilité de faire des analyses vibrationnelles complémentaires de substitution isotopique. Cette méthode a été utilisée depuis des années pour identifier les modes Fe-ligand.[169] Takemoto et Hutchinson [182, 183] ont été les premiers à utiliser la substitution isotopique ^{54}Fe - ^{57}Fe dans le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ pour pouvoir identifier les modes de vibration à basse fréquence. Ils ont pu conclure que le changement d'état de spin de ce composé est accompagné par un important décalage respectivement de 180 et 320 cm^{-1} des vibrations d'élongation Fe–N(Phen) et Fe–N(CS). Alors que la dernière attribution a été réfutée par des études récentes [176, 184–186], ces résultats dans leurs globalités ont permis la mise en évidence de la contribution majeure de ces modes au changement d'entropie vibrationnel accompagnant la TS. [24, 176, 187] De manière générale, comme il a été discuté dans la référence [184] la spectroscopie vibrationnelle métal-isotope est indispensable pour attribuer de manière non-ambiguë les modes de vibrations métal-ligand.

II.1.3.1 Étude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman de la poudre du complexe de Fe (naturel) et de ^{57}Fe ont été enregistrés à 298 K (HS) et 80 K (BS) avec une excitation laser proche infrarouge à 785 nm. Les lasers à 633 nm et 532 nm n'ont pas permis l'enregistrement du spectre BS à cause de l'effet LIESST présent avec ce complexe [188] (un spectre HS étant obtenu même à basse température). La figure II.7 montre les spectres Raman pour les deux complexes dans les deux états de spin dans la région des basses fréquences entre 120 et 800 cm^{-1} alors que la figure II.8 concerne les spectres équivalents pour les mono-cristaux. Les modes de vibrations pour les deux complexes sont reportés dans le tableau II.3. Les changements structuraux associés à la transition de spin entraînent une modification drastique de l'empreinte vibrationnelle du composé. Cela est cohérent avec la perte de symétrie moléculaire entre les formes HS monoclinique et BS triclinique. [188]

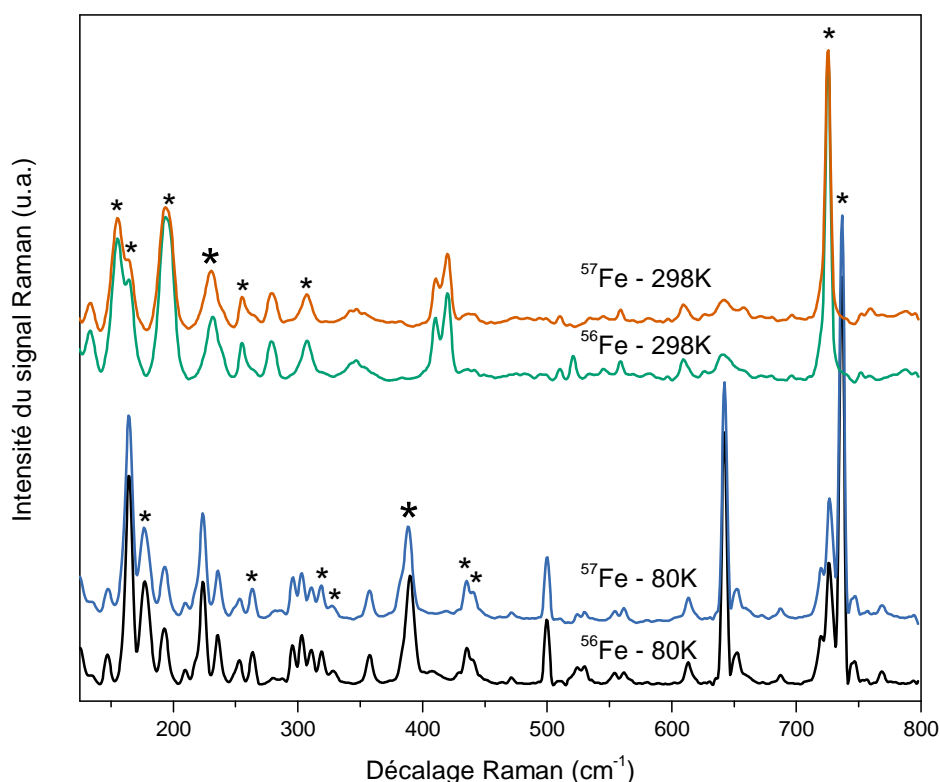


Figure II.7 – Spectres Raman de la poudre du complexe avec du fer naturel (^{56}Fe) et fer enrichi (^{57}Fe).

Un mode de vibration, marqueur de la TS peut être observé autour de 725 (HS) et 736 (BS) cm^{-1} . Ce mode attribué au ligand est de forte intensité et présente une dépendance à l'état de spin probablement due à un fort couplage avec un mode de vibration de coordination de l'octaèdre, ce qui est aussi reflété par un déplacement isotopique faible mais présent. Il est aussi possible de remarquer l'absence de certains pics lorsque l'on compare les spectres des mono-cristaux entre eux (figure II.8) et aussi des mono-cristaux par rapport à la poudre. Par

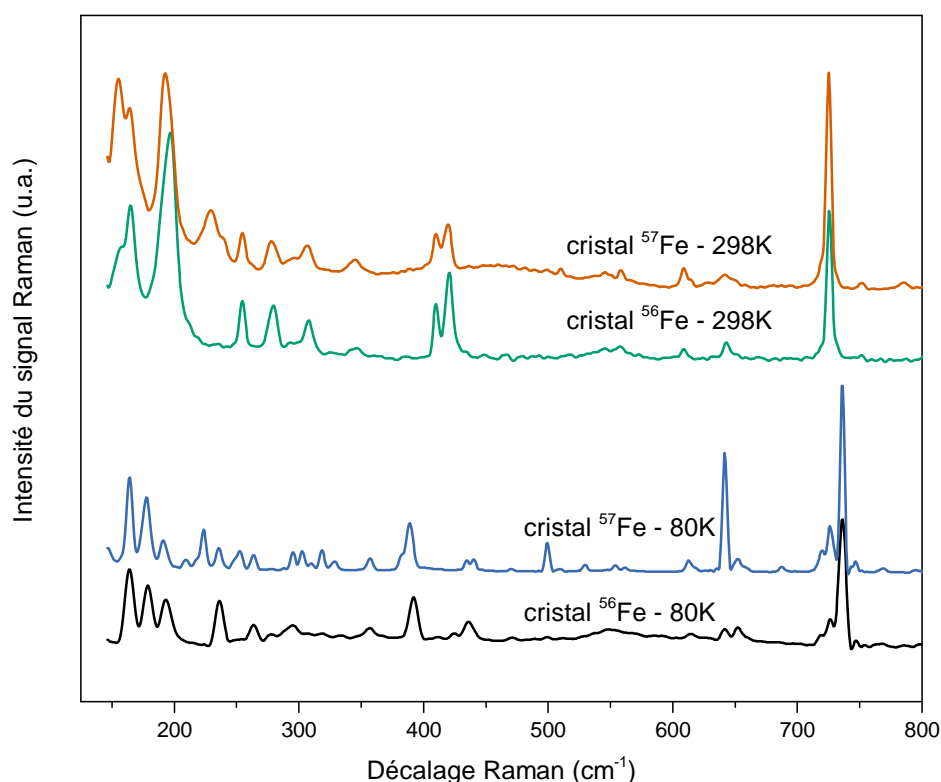


Figure II.8 – Spectres Raman des mono-cristaux du complexe avec le fer naturel et enrichi.

exemple, le mode de vibration HS à 232 cm^{-1} est absent du spectre des monocristaux de ^{56}Fe à la même température. Cela peut s'expliquer par l'orientation préférentielle des cristaux par rapport au faisceau incident.[169]

Le tableau II.3 reporte les fréquences de vibration ainsi que les déplacements isotopiques associés $\text{Fe}-^{57}\text{Fe}$ des modes de vibration basses fréquences dans les deux états de spin. Des agrandissements des différents modes vibrationnels présentant les déplacements isotopiques les plus significatifs sont présentés dans la figure II.9. Comme il est attendu en considérant le faible écart de masse entre les deux isotopes, la variation du déplacement isotopique n'excède pas 2 cm^{-1} . Cependant pour les modes Raman intenses il a été possible de mesurer des déplacements isotopique avec précision jusqu'à 0.2 cm^{-1} ; ils sont indiqués par des étoiles sur le spectre de la figure II.7.

L'effet isotopique le plus important dans l'état HS peut être identifié pour le mode à 232 cm^{-1} qui présente un déplacement isotopique de 1.2 cm^{-1} . D'autre part, dans l'état BS, le mode à 390 cm^{-1} montre un déplacement plus important de 1.5 cm^{-1} . Ces fréquences de vibration sensibles aux isotopes du fer sont en accord avec les travaux rapportés par Takemoto et Hutchinson pour plusieurs complexes moléculaires :

- $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, HS : 215 et 249 cm^{-1} , BS : 365 et 374 cm^{-1} . [189]
- $[\text{Fe}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2]$, BS : 395 cm^{-1} . [183]

Tableau II.3 – Modes de vibration Raman pour la poudre du complexe de fer naturel et décalage isotopique Fe–⁵⁷Fe associé pour l'état BS (tableau de gauche) et HS (à droite). Les vibrations en gras sont celles présentant un déplacement isotopique significatif.

BS Fe naturel cm ⁻¹	Fe– ⁵⁷ Fe cm ⁻¹		
164	0		
177	0.5		
193	0	HS Fe naturel	Fe– ⁵⁷ Fe
210	0	cm ⁻¹	cm ⁻¹
224	0		
236	-0.1	155	0.3
253	-0.3	164	0.7
264	0.2	195	0.2
296	-0.2	232	1.2
303	0	255	0.2
311	-0.2	279	0.0
319	0.4	307	0.2
328	0.9	347	0.0
358	0	410	0.0
390	1.5	420	0.0
436	0.2	510	0.0
440	0.3	559	0.0
471	0	609	0.0
500	0	641	-1.0
530	0	725	0.5
613	-0.2		
642	0		
652	0		
736	0.2		

— $[\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz})_3]_2]$, HS : 201 et 250 cm^{-1} , BS : 353 cm^{-1} . [189]

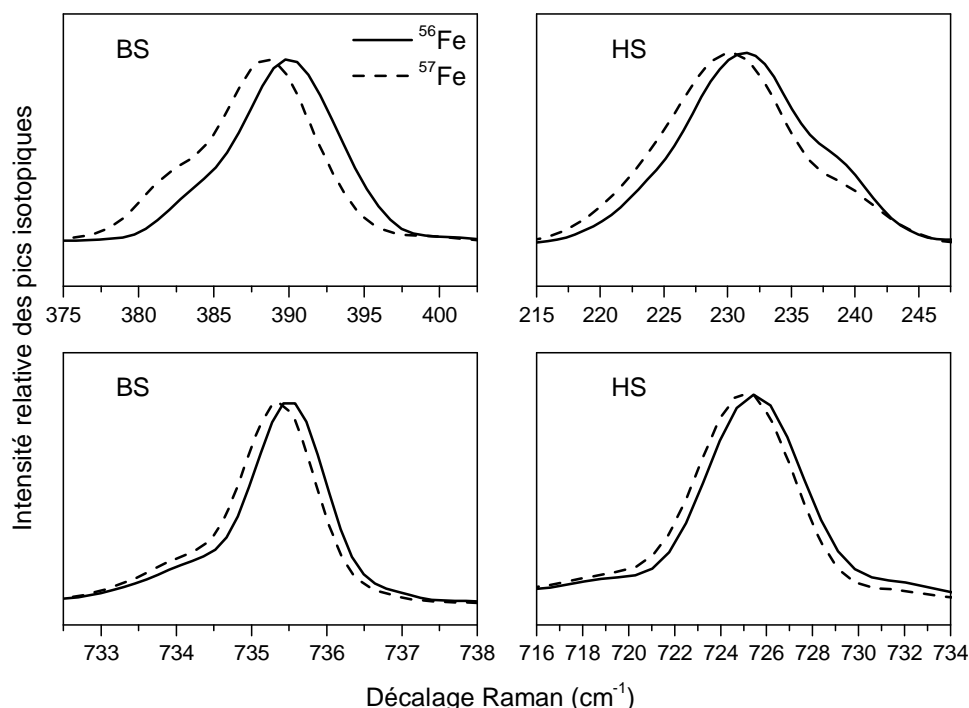


Figure II.9 – Sélection de modes Raman présentant un déplacement isotopique significatif à 390 et 735.5 cm^{-1} (BS), 232 et 726 cm^{-1} (HS).

Il est alors possible de les assigner dans notre cas à des modes d'élongation Fe–N dans les états HS (232 cm^{-1}) et BS (390 cm^{-1}). D'autres modes présentent aussi de plus faibles déplacements isotopiques ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) entre les états HS (155, 164, 195, 255, 307, 725 cm^{-1}) et BS (177, 264, 319, 328, 436, 440, 736 cm^{-1}). Quant aux modes de vibration, au delà de 600 cm^{-1} ils peuvent être identifiés comme des modes de vibration du ligand couplés aux modes métal-ligand. L'identification des autres modes est plus difficile en particulier à cause d'incertitudes expérimentales provoquées par les chevauchements des pics, ce qui explique l'obtention dans certains cas de valeurs négatives.

II.1.3.2 Étude Mössbauer inélastique (NIS)

Les mesures NIS ont été effectuées sur la poudre du complexe enrichie en ^{57}Fe à L'ESRF de Grenoble sur la ligne ID18 [190] (mode de faisceau 24*8 +1) pour obtenir la pVDOS (densité d'état vibrationnel partielle) du fer dans les deux états de spin qui donne accès à de nombreux paramètres de la dynamique du réseau.[191] La pVDOS a été extraite des données du NIS en suivant la procédure décrite par Chumakov et Sturhahn.[170]

En première approximation, la pVDOS est composée de modes acoustiques de la partie à basses énergies situés en dessous d'environ 50 cm^{-1} et à plus hautes énergies de modes optiques. Comme attendu, la pVDOS dans cette dernière région est décalée vers des fréquences

plus élevées dans l'état BS (figure II.10a). Ce décalage peut être quantifié par le changement de la constante de force moyenne $k_{HS} = 184 \pm 10$ N m à $k_{BS} = 380 \pm 10$ N m, qui reflète la contraction importante de 23 % de l'octaèdre lors de passage de l'état HS à l'état BS et comprend en partie le changement associé d'entropie vibrationnelle ($\Delta S = 36$ J K⁻¹ mol⁻¹).[25]

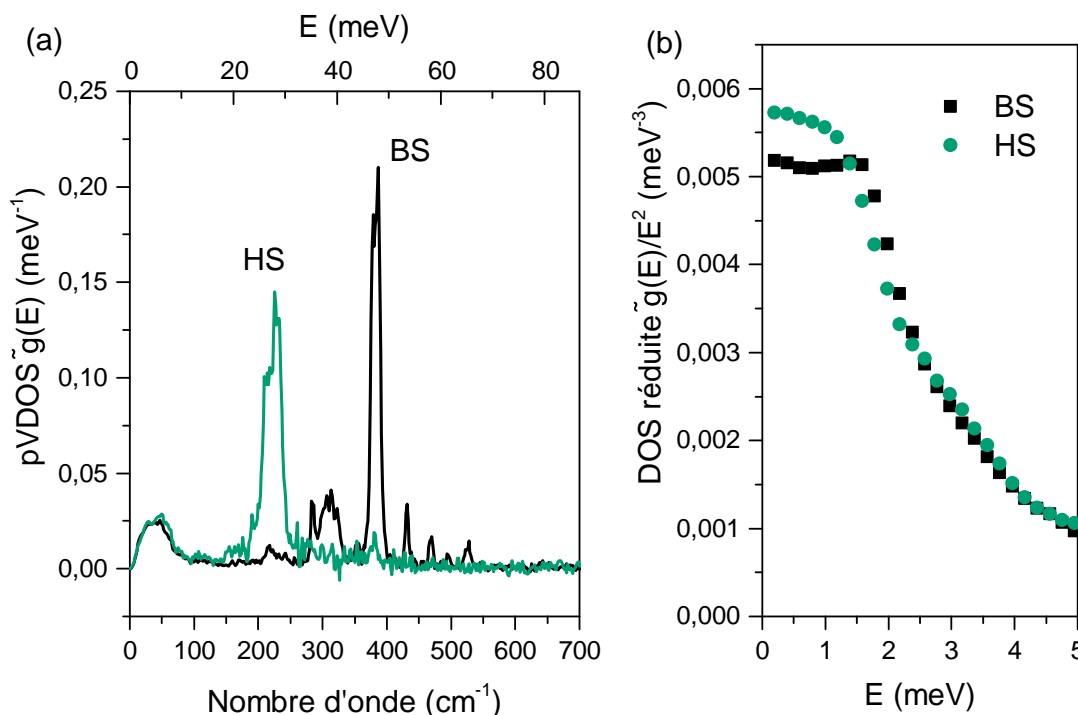


Figure II.10 – (a) Densité d'état vibrationnelle partielle (pVDOS) extraite du spectre NIS du complexe enrichi [⁵⁷Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)] à 100 K (BS) et 200 K (HS). (b) DOS réduite $\tilde{g}(E)/E^2$ vs. E .

Les modes optiques de la pVDOS sont comparés avec le spectre Raman sur la figure II.11. La pVDOS dans l'état HS montre un pic dominant qui est composé de plusieurs modes non-résolus entre ca. 200-240 cm⁻¹. La bonne correspondance avec le mode HS du spectre Raman autour de 232 cm⁻¹ corrobore bien l'identification de ces modes comme des elongations Fe–N. Sur la base de ces résultats issue du NIS, d'autres modes Raman faiblement sensibles à l'effet isotopique peuvent être assignés soit à des modes de déformation de la sphère de coordination ou bien à des modes de ligand. Des doutes persistent concernant le mode à 195 cm⁻¹ qui pourrait aussi être un mode d'elongation Fe–N. Dans le spectre NIS à basse température, il y a la présence de deux pics intenses superposés à 380-390 cm⁻¹, corroborant l'assignation du mode d'elongation Raman à 390 cm⁻¹. De plus, une série de pic NIS plus ou moins superposés est observée entre 280 et 330 cm⁻¹ et aussi 430 et 530 cm⁻¹. De manière intéressante, alors que la plupart de ces pics montrent une correspondance avec le spectre Raman, seuls les modes à 319 et 436-440 cm⁻¹ présentent un décalage isotopique important. Nous pouvons donc assigner ces pics à des vibrations Fe–N alors que les autres pics NIS correspondent soit à des déformations métal-ligand ou des vibrations Raman.

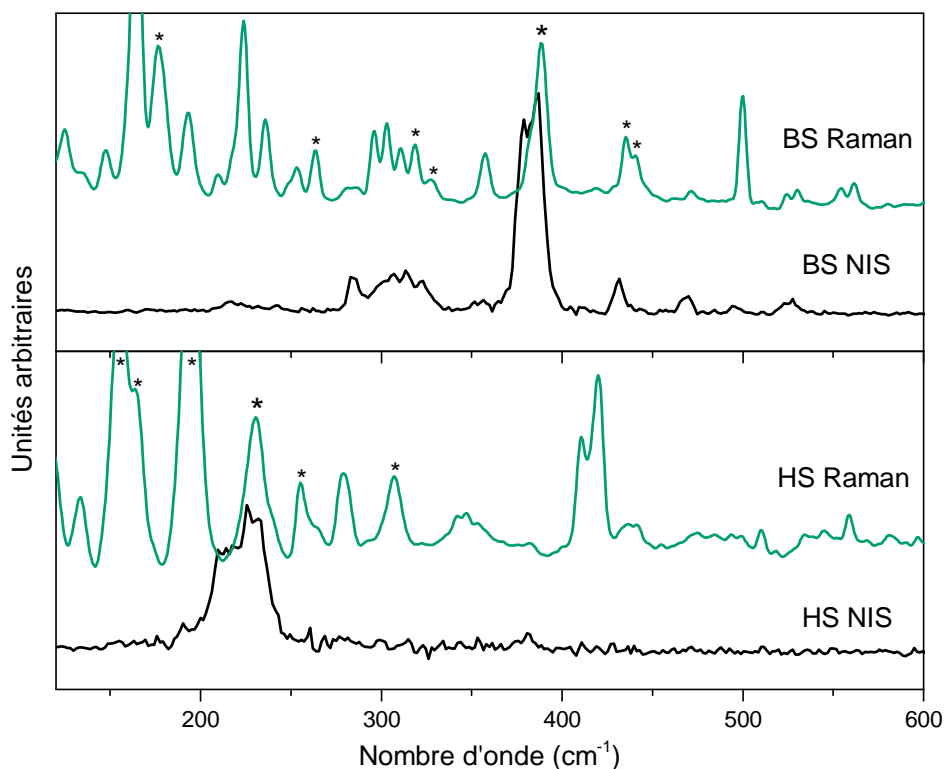


Figure II.11 – Comparaison de la partie optique de la pVDOS avec le spectre Raman dans les deux états de spin. les "*" indiquent les modes Raman avec un déplacement isotopique significatif.

La vitesse du son de Debye a été extraite de la pVDOS dans les deux états de spin en utilisant le modèle de Debye. Le module d'Young E a pu être aussi déduit en utilisant cette vitesse du son et l'équation de Navier (cette procédure est décrite dans la référence [181]). Les données cristallographiques présentées dans la partie précédente ont été utilisées pour ces calculs (notamment la dépendance en température du volume de la maille cristalline et la densité). La vitesse du son de Debye a été calculée en utilisant le modèle de Debye à partir de la partie horizontale (faibles énergies) des courbes de la DOS réduite en fonction de la température ($\tilde{g}(E)/E^2$ vs. E) (figure II.10b), elle est de 1282 ± 8 et 1300 ± 13 m s⁻¹ dans les états HS et BS, respectivement. Les modules d'Young correspondant sont de $E_{HS} = 4.7 \pm 0.2$ GPa et $E_{BS} = 5.2 \pm 0.3$ GPa. Ces valeurs sont raisonnables en considérant la structure du complexe par rapport à un complexe polymère de coordination [181] et la valeur plus importante dans l'état BS est en accord avec l'augmentation de la rigidité du réseau cristallin. Néanmoins, il est important de mentionner que le changement associé à la TS demeure faible et difficilement détectable avec les incertitudes expérimentales. De la pVDOS nous avons aussi extrait le facteur Lamb-Mössbauer (f_{LM}) et la température de Debye (θ_D) avec la procédure et les équations décrivent dans l'Annexe B.2. Nous avons obtenu $f_{LM}^{HS}(200\text{ K}) = 0.24 \pm 0.01$, $f_{LM}^{BS}(100\text{ K}) = 0.51 \pm 0.01$ et $\theta_D^{HS} = 140 \pm 2$ K, $\theta_D^{BS} = 146 \pm 2$ K. La validité de ce calcul est supportée par le fait que la variation au carré de la température de Debye (8.8 %) sur la TS est presque identique à la variation du module d'Young (ca. 9 %). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de température de Debye

reportées ($\theta_D^{HS} = 130$ K, $\theta_D^{BS} = 136$ K) extraites des spectres Mössbauer du complexe analogue $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$. [25]

En conclusion, la spectroscopie Raman avec substitution isotopique a été utilisée en complément du NIS pour étudier les effets de la transition de spin sur la dynamique du réseau du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. Le faible changement de masse associé à la substitution $\text{Fe}-^{57}\text{Fe}$ n'a pas influencé les propriétés de transition du complexe. Cette étude nous a permis d'assigner le décalage du mode d'élongation Fe-ligand de 232 cm^{-1} (HS) vers 390 cm^{-1} (BS), correspondant à une augmentation de 68 % de la fréquence de vibration qui est en accord avec la contraction de 23% de l'octaèdre FeN_6 . D'autre part, les changements avec la TS des paramètres élastiques : température de Debye, vitesse du son de Debye et module d'Young sont regroupés dans le tableau II.4. La connaissance de ces grandeurs et particulièrement le module d'Young est indispensable à la réalisation de dispositifs mécaniques aussi bien pour des calculs prédictifs que pour les interprétations expérimentales. [192]

Tableau II.4 – Tableau récapitulatif des paramètres de la dynamique du réseau cristallin du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ extraits des spectres NIS.

État de spin	Vitesse du son / m s^{-1}	Module d'Young / GPa	Θ_D / K	f_{LM}
HS (200 K)	1282 ± 8	4.7 ± 0.2	140 ± 2	0.24 ± 0.01
BS (100 K)	1300 ± 13	5.2 ± 0.3	146 ± 2	0.51 ± 0.01

II.1.4 Élaboration de films minces

Le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ a été sublimé dans le but de réaliser des films minces homogènes d'épaisseurs contrôlées. Les sublimations de ces films ont été réalisées par Isabelle Séguy au LAAS. Pour cela, l'échantillon est placé dans un creuset et est chauffé par effet Joule à une température de 160°C avec un vide de 10^{-8} mbar permettant sa sublimation. Pour assurer un meilleur contrôle sur l'épaisseur, des paliers de température sont utilisés pour compenser l'inertie thermique. L'épaisseur du dépôt est contrôlée en temps réel avec une balance à quartz. Pour obtenir les courbes de transition de spin et explorer les limites de détection de la TS dans ces films nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie d'absorption UV qui requiert l'utilisation d'un substrat transparent. Pour cela nous avons déposé des films de 200, 50 et 10 nm sur des substrats de quartz. D'autre part, des dépôts ont été effectués sur des prismes en verres métallisés (5 nm Ti/45 nm d'or) pour pouvoir utiliser la spectroscopie des plasmons de surfaces délocalisés et pour déterminer également la propriété de TS pour des épaisseurs plus faibles.

a) Morphologie des films

La microscopie à force atomique (AFM) permet de confirmer la qualité des films en terme d'homogénéité et de continuité. Les figures II.12, II.13 et II.14 montrent les topographies et les épaisseurs nominales/réelles pour des films allant de 5 à 200 nm d'épaisseur. R_a est la rugosité moyenne qui est définie par la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne (ligne verticale correspondant au centre du pic). L'épaisseur du film est mesurée en réalisant une rayure avec une aiguille en bois (pour ne pas rayer le substrat) au centre du substrat. Entre 200 et 10 nm les films sont homogènes, continus et très peu rugueux et l'épaisseur obtenue est conforme avec l'épaisseur nominale souhaitée. Par exemple, pour le film avec une épaisseur nominale de 10 nm, la mesure AFM a montré une épaisseur de 8.5 nm et une rugosité moyenne de 0.2 nm, ce qui a été aussi confirmé par réflectométrie des rayons X (8.1 ± 0.2 nm) et microscopie électronique à balayage (12 ± 3 nm). Pour le film de 5 nm d'épaisseur plusieurs trous ont pu être observés ce qui est un problème pour la mise en application de ces films. De manière générale, la moyenne de rugosité est comprise entre 0.17 et 0.70 nm et tend à être plus faible pour les épaisseurs nominales plus faibles. Les épaisseurs mesurées sont de 8.5, 52 et 173 nm pour des épaisseurs nominales de 10, 50 et 200, respectivement.

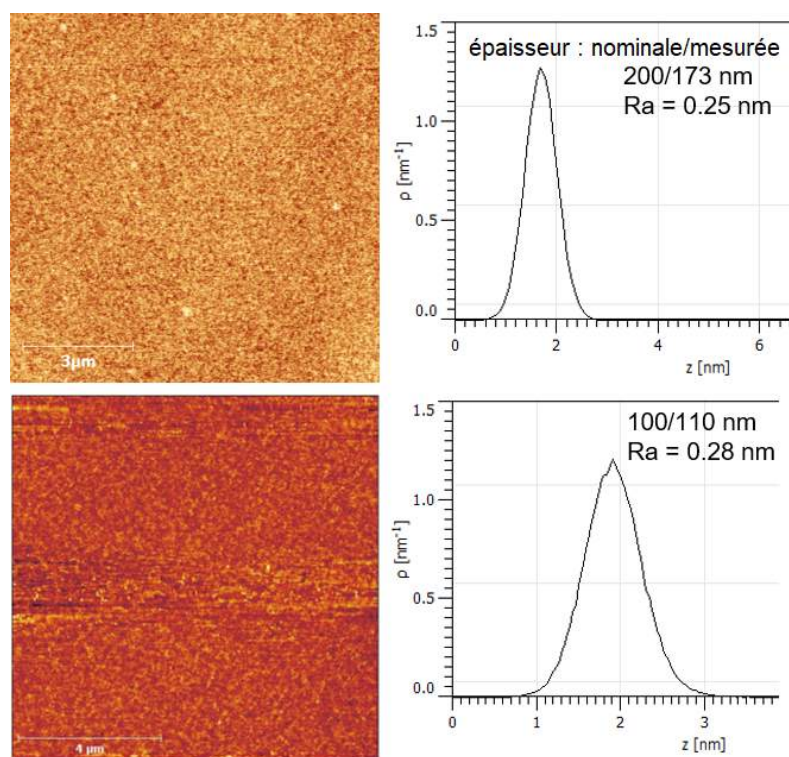


Figure II.12 – Images AFM et histogrammes des hauteurs des films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ de 200 et 100 nm d'épaisseurs nominales (173 et 110 nm d'épaisseurs mesurées, respectivement) déposés sur des substrats de Si, avec R_a la rugosité moyenne.

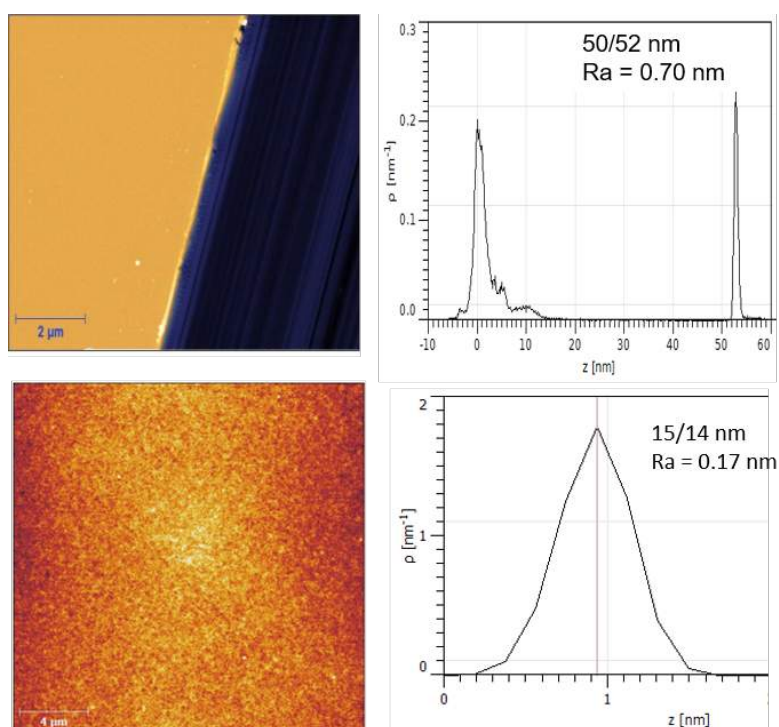


Figure II.13 – Images AFM des films de 50 et 15 nm d'épaisseurs nominales (52 et 14 nm mesurées) déposés sur des substrats de Si.

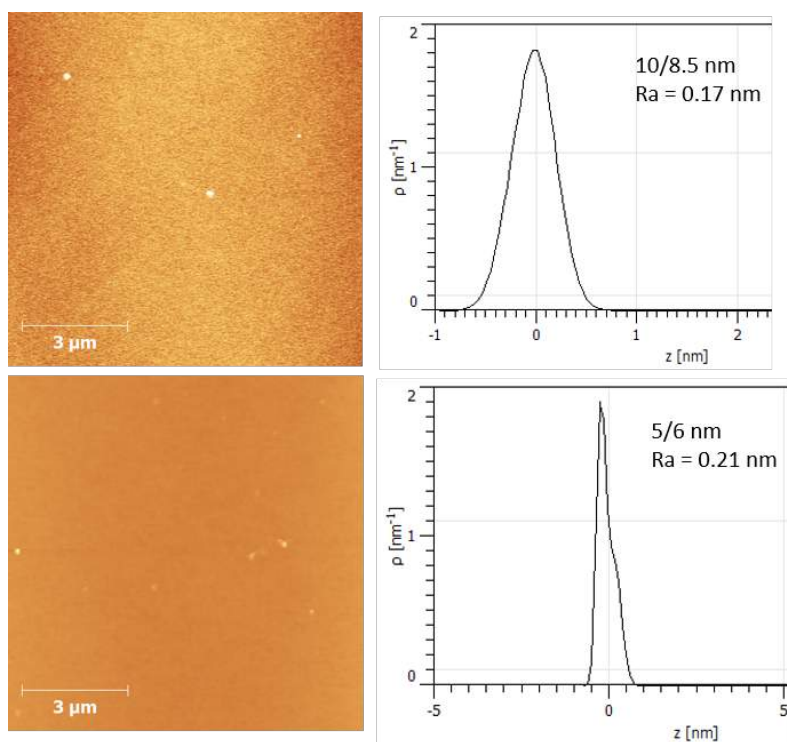


Figure II.14 – Images AFM des films de 10 et 5 nm d'épaisseurs nominales (8.5 et 6 nm mesurées) déposés sur des substrats de Si.

b) Propriété de transition de spin des films

Avant d'intégrer les films du complexe à TS, il convient de vérifier leurs propriétés de transition de spin. Dans ce but, les techniques de spectroscopie vibrationnelles peuvent être utilisées pour sonder des films épais (≥ 200 nm). Dans le cas particulier, des films de ce complexe, il a été impossible d'obtenir des spectres vibrationnels pour les épaisseurs (< 200 nm) car le signal était trop faible.

La spectroscopie UV en transmission possède l'avantage de sonder la totalité de l'épaisseur du film. La figure II.15a montre la dépendance en température de l'absorbance relative (soustraite au spectre à température ambiante) entre 450 et 650 nm. Le spectre UV montre trois bandes d'absorption à 502, 545 et 605 nm qui varient avec l'état de spin, la variation plus importante provenant de la bande à 605 nm. Cette bande peut être attribuée à la transition MLCT ("metal to ligand charge transfer") des orbitales d_π du métal vers les orbitales σ^* du ligand. En comparant la valeur de l'absorbance à 605 nm en fonction de la température (figure II.15b), il est possible d'obtenir la courbe de transition de spin du film qui est à première vue plus graduelle que celle mesurée pour la poudre avec $T_{1/2} = 141$ K et une transition s'étalant sur environ 100 K.

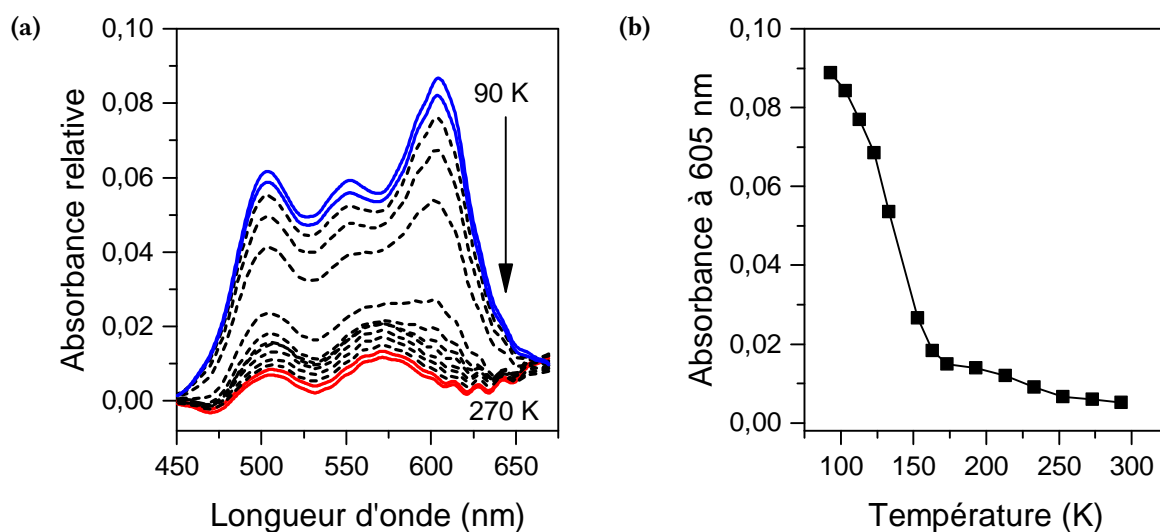


Figure II.15 – Spectroscopie d'absorption UV. (a) Variation de l'absorbance d'un film de 173 nm d'épaisseur lors du refroidissement de 270 à 90 K. (b) Variation d'absorbance à 605 nm en fonction de la température.

Pour le film de 52 nm d'épaisseur (figure II.16a), comme attendu, la variation d'absorbance est plus faible et même proche des limites de détection. Cependant il est possible d'obtenir la courbe de transition de spin (figure II.16b). L'allure de la transition de spin dans ce film est similaire à celle obtenue pour le film de 173 nm d'épaisseur avec une transition graduelle centrée à $T_{1/2} = 140$ K. Pour le film de 8.5 nm il est impossible d'utiliser cette technique pour sonder l'état de spin, l'absorbance du film étant trop faible.

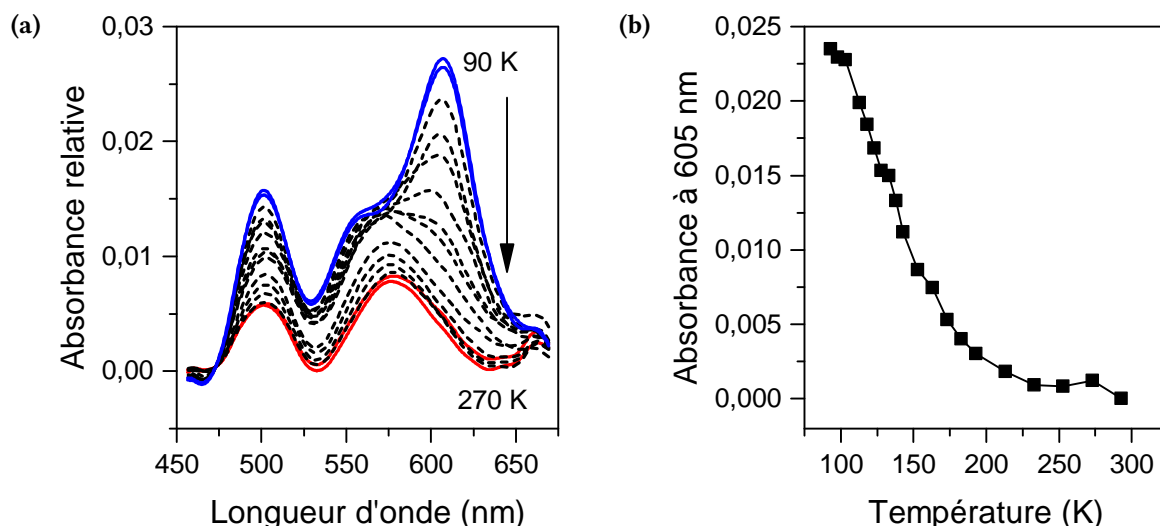


Figure II.16 – Spectroscopie d'absorption UV. (a) Variation de l'absorbance d'un film de 52 nm d'épaisseur lors du refroidissement de 270 à 90 K. (b) Maximum d'absorbance à 605 nm en fonction de la température.

Une autre technique pouvant être utilisée pour détecter la transition dans des films minces est la spectroscopie des plasmons de surface délocalisés. Un plasmon de surface est une oscillation collective du nuage électronique à la surface d'un métal noble comme dans notre cas l'or.[111] L'onde plasmon polariton résulte du couplage de la lumière avec les plasmons de surface. Lorsque le métal est en contact avec un matériau diélectrique, les permittivités relatives de ces deux types de matériaux permettent le confinement d'une onde électromagnétique à leur interface : l'onde plasmon polariton (SPP) ou plasmon de surface délocalisé (SPR).

La configuration expérimentale qui a été retenue est le couplage de Kretschmann (figure II.17). La technique consiste à éclairer l'interface métal-diélectrique à travers le prisme en réflexion total interne. La lumière incidente de la source excite les électrons libres à l'interface or/ complexe à TS. Le couplage entre la lumière et l'oscillation des électrons permet le confinement d'une onde électromagnétique à l'interface. Une partie de la lumière incidente est donc absorbée à cause de ce phénomène qui se répercute par un pic d'absorption de la lumière dans la courbe de réflexion pour une certaine valeur d'angle appelée angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) voir figure II.18a. La valeur de cet angle dépend de plusieurs paramètres dont l'indice optique du matériau diélectrique. Or, il est bien connu que l'indice optique est modifié avec l'état de spin (variation de la densité). Par conséquent, cette technique nous permet de sonder le comportement de la transition de spin mais également de déterminer la variation associée de l'indice optique du film.[111, 193]

La figure II.18a représente la variation de l'intensité lumineuse normalisée : R_p/R_s en fonction de l'angle de résonance plasmonique pour deux épaisseurs de film en utilisant l'effet LIESST à 5 K (HS photoinduit) et 80 K (BS), avec R_p la polarisation parallèle de la lumière qui est la seule à pouvoir exciter une onde plasmon polariton et R_s la polarisation perpendiculaire qui

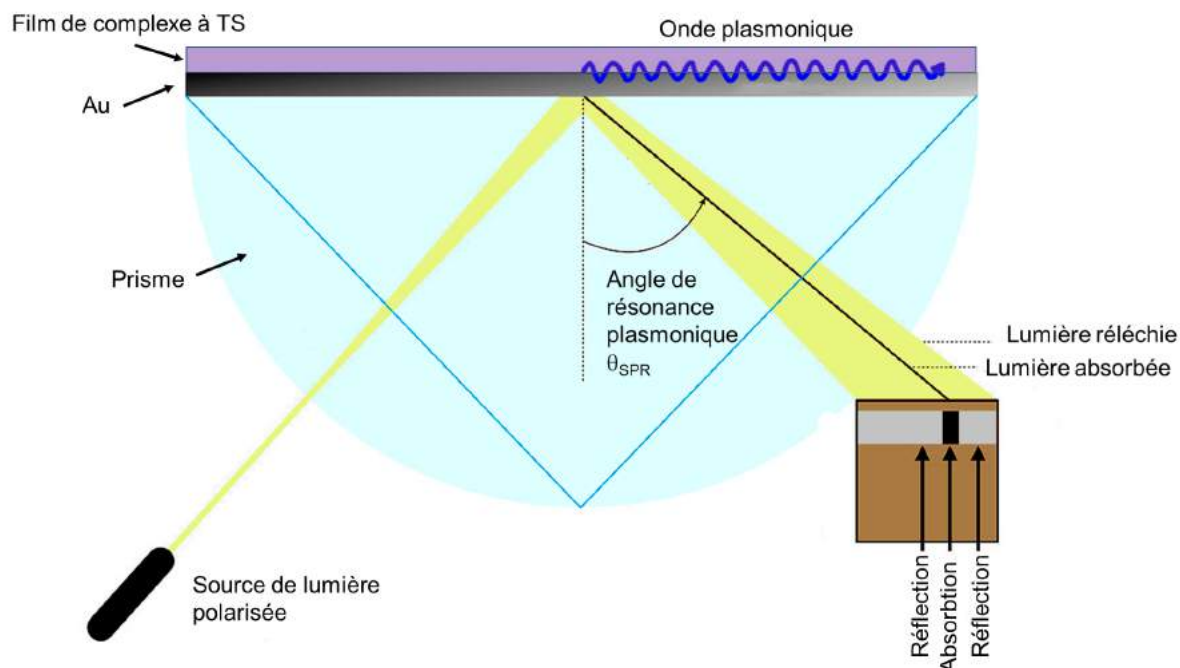


Figure II.17 – Représentation schématique du couplage de Kretschmann comprenant une source de lumière, un prisme et un détecteur (caméra).

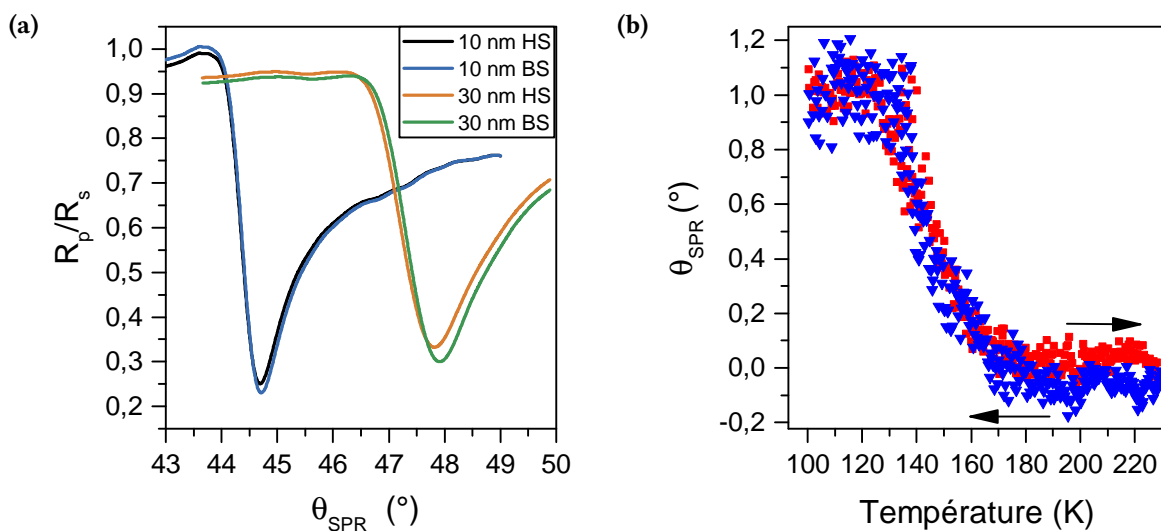


Figure II.18 – Spectroscopie des plasmons de surface délocalisés. (a) Spectre représentant l'intensité lumineuse R_p/R_s en fonction de l'angle mesurée pour des films de 10 et 30 nm dans les états BS (80 K) et HS photoinduit (5 K). (b) Dépendance en température de l'angle de résonance plasmonique d'un film de 50 nm. Le minimum d'intensité correspond à l'angle θ_{SPR} .

sert de référence. La source de lumière blanche permet dans ce cas à la fois d'irradier l'échantillon et de générer l'onde plasmonique. Le minimum d'absorbance de ces courbes correspond à la valeur de l'angle θ_{SPR} . Le tableau II.5 récapitule les résultats obtenus avec les différentes épaisseurs et la variation d'indice de réfraction associée. La figure II.18b montre la variation normalisée (soustraction de la dilation thermique) de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température pour un film de 50 nm déposé sur les prismes. La température $T_{1/2}$ est de 144 K et en accord avec les résultats de spectroscopie UV-Vis.

Tableau II.5 – Récapitulatif des résultats obtenus avec la technique des plasmons de surface délocalisés.

Épaisseur nominale du film (nm)	État de spin	Angle SPR (°)	n , partie réelle	$n_{BS} - n_{HS}$
10	HS	44.692	1.5895	0.0126
	BS	44.712	1.6021	
30	HS	47.817	1.5850	0.0120
	BS	47.915	1.5970	
50	HS	50.971	1.5902	0.0219
	BS	51.180	1.6121	

En considérant l'ensemble de ces techniques nous pouvons remarquer que les propriétés de transition de spin dans les films de ce complexe ne sont pas altérées par la diminution de l'épaisseur du film jusqu'à 50 nm. Pour de plus faibles épaisseurs les deux états de spin ont pu être identifiés par SPR mais obtenir une courbe de transition de spin reste délicat. Cependant, la transition prend un caractère plus graduel, cela pourrait provenir de la cristallinité du film. En effet une étude de diffraction des rayons X a été effectuée sur des films de ce complexe et a montré qu'ils étaient amorphes ce qui expliquerait la perte de la nature du premier ordre de la TS (diminution de la coopérativité), l'absence d'effet de taille ainsi que la très faible rugosité des films.[124]

II.1.5 Intégration et mise en applications des films minces

II.1.5.1 Jonctions électriques commutables

Les matériaux moléculaires commutables sont de plus en plus considérés pour le remplacement des matériaux inorganiques semi-conducteurs conventionnels car la miniaturisation des dispositifs basés sur le silicium atteint les limites fondamentales technologiques et physiques.[194] Alors que les premiers développements se sont portés sur les dispositifs avec des molécules isolées [195], les progrès récents de "l'électronique organique" [196] et "la spintronique organique" [197] ont ouvert la voie pour une utilisation des molécules commutables

dans des dispositifs moléculaires comme les LEDs, les transistors etc. Dans ce contexte, les molécules à TS sont des candidats attractifs. En effet, un intérêt particulier a été porté sur les propriétés de transport de charge incluant les permittivités et conductivités diélectriques des matériaux massifs [198–200] ainsi que sur l'intégration des complexes à TS dans différents dispositifs (voir partie I.3.2 sur les dispositifs électriques).

Dans cette section, nous allons discuter d'une nouvelle approche pour pouvoir étudier le couplage entre le changement d'état de spin et le transport de charge dans les matériaux à TS. Cette approche est basée sur des dispositifs dits "verticaux" et plus précisément sur des jonctions multicouches aussi appelées "jonctions sandwich" possédant une large couche de complexe à TS placée entre deux électrodes. Le pré-requis principal pour ce type de jonction est la déposition de films minces, de bonnes qualités, homogènes (sans trou) sur toute la surface recouverte par les électrodes, qui doivent aussi être résistants à la déposition d'une couche métallique jouant le rôle d'électrode supérieure. Pour cela, au vu des résultats obtenus précédemment sur les films sublimés, les films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ constituent de bons candidats notamment grâce à leurs faibles rugosités ainsi que le bon contrôle de leurs épaisseurs. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Constantin Lefter et Isabelle Séguy (LAAS).

a) Élaboration des jonctions

La figure II.19 a) montre une représentation schématique du dispositif mis en œuvre. Une couche mince du complexe a été tout d'abord sublimée par évaporation thermique sur une couche d'ITO (oxide d'indium étain, "Indium-Tin-Oxide") déposée comme électrode inférieure sur un substrat de verre. Ce choix d'électrode a été motivé par la transparence optique conférée qui permet à la fois un stimulus optique et une caractérisation optique du changement d'état de spin dans la jonction verticale en utilisant la lumière visible. Dans l'étape suivante, une électrode supérieure d'aluminium a été déposée par évaporation thermique avec un masque dans une configuration dite "crossbar" (figure II.19 b). L'aire effective de la jonction est de 3 mm^2 . Les six jonctions ont été fabriquées en une seule fois avec différentes épaisseurs nominales (10, 30 et 100 nm).

L'épaisseur des dépôts a été suivie *in-situ* par une balance à quartz et aussi confirmée *ex-situ* par AFM et microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de la jonction préparée par sonde ionique localisée ("Focused ion beam, FIB") (figure II.20). L'AFM permet de confirmer la qualité des films en termes d'homogénéité et de continuité. Pour le film le plus mince, avec une épaisseur nominale de 10 nm, la mesure AFM a indiquée 8.5 nm d'épaisseur et 0.2 nm de rugosité, ce qui a été aussi confirmé par réflectométrie des rayons X ($8.1 \pm 0.2 \text{ nm}$) et MEB ($12 \pm 3 \text{ nm}$) (voir figure II.13). Alors que le film de 10 nm est plat et continu, pour le film de 5 nm d'épaisseur plusieurs trous ont pu être observés. Ainsi aucune jonction d'épaisseur nominale inférieure à 10 nm n'a pu être étudiée.

Il est à noter que la transition de spin est aussi accompagnée d'un changement de volume. La contrainte mécanique imposée par la structure "sandwich" pourrait donc modifier les propriétés de transition de spin ou même l'empêcher. Il faut tout d'abord vérifier et caractériser la TS dans la jonction ce qui, en considérant l'architecture de la jonction et les faibles épaisseurs, représente un défi. En effet, les techniques précédemment utilisées comme la spectroscopie UV ne peuvent pas être exploitées car la jonction n'est pas complètement transparente à cause de l'électrode supérieure d'Al. Ainsi pour vérifier la présence de la TS dans la jonction de 100 nm nous avons enregistré les spectres de réflectance (réflectivité en fonction de la longueur d'onde) de la lumière blanche de l'ensemble verre/ITO/complexe à TS/Al en fonction de la température entre 300 K et 5 K. Cette méthode permet de sonder indirectement le changement de l'indice de réfraction associé avec la transition de spin.[193] La figure II.21 montre que la réflectance à 640 nm du multi-couche diminue entre 200 et 100 K et ré-augmente au niveau

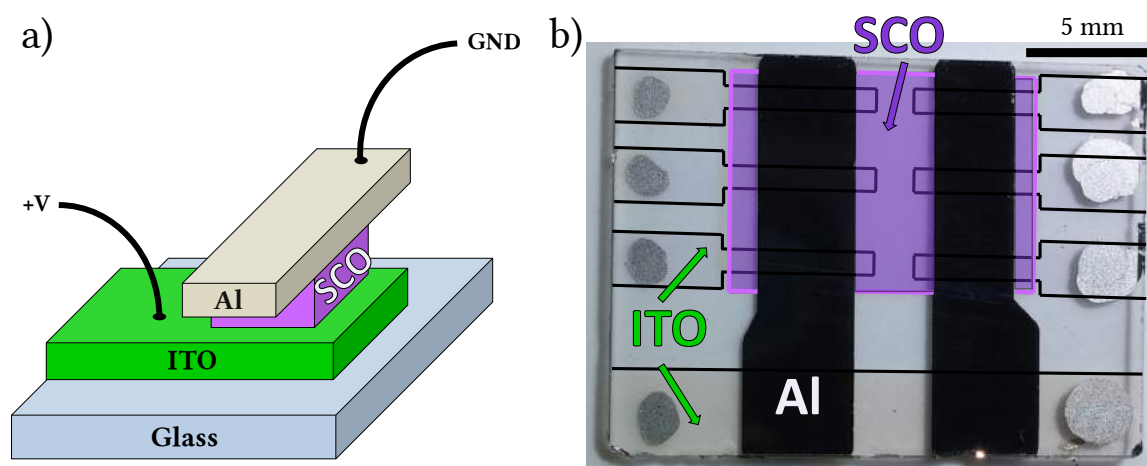


Figure II.19 – (a) Représentation schématique de la coupe de la jonction ITO/[Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]/Al. (b) Photographie d'un dispositif comportant six jonctions verticales.

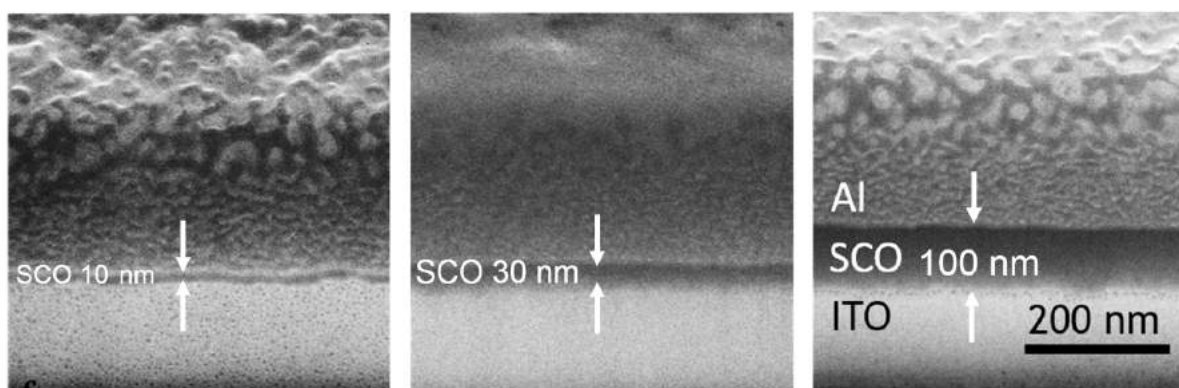


Figure II.20 – Image de microscopie électronique à balayage de la coupe des jonctions de 10, 30 et 100 nm par FIB.

initial en dessous de 50 K. Ces changements de réflectance correspondent respectivement à la TS thermique et photo-induite (LIESST) du film.

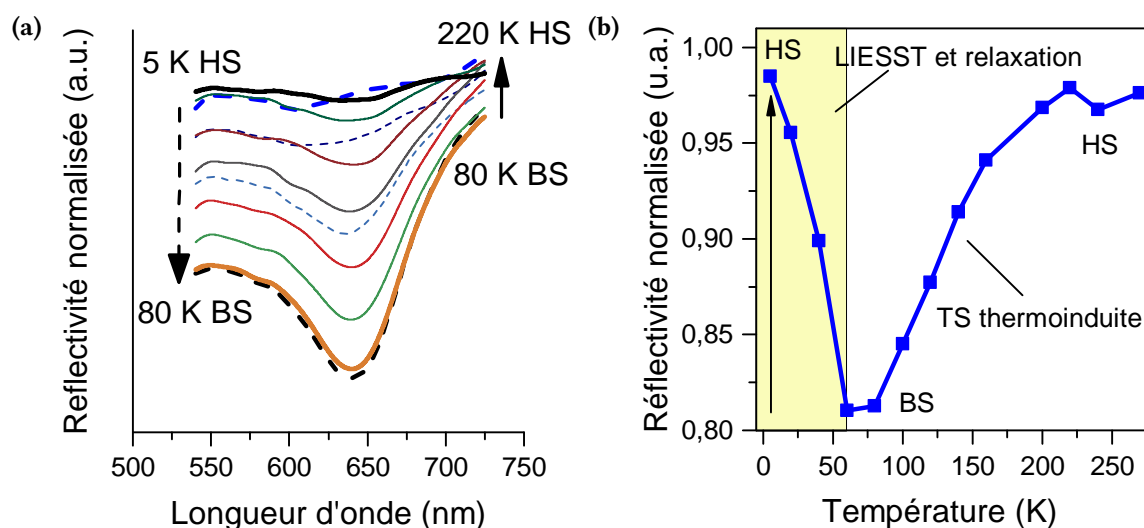


Figure II.21 – (a) Spectres de réflectivité enregistrés sur la jonction de 100 nm à travers la couche d'ITO. Les courbes en tirets correspondent à la relaxation de l'état HS photoinduit et les traits pleins à la transition de spin thermo-induite. (b) Réflectivité à $\lambda = 640$ nm en fonction de la température.

b) Mesures électriques

Dans un premier temps, la jonction de 10 nm a été caractérisée à l'aide des courbes intensité-potentiel (courbe I-V) représentés sur la figure II.22a. Cette courbe présente une très faible dépendance à la température (entre 5 et 293 K) et un centre de symétrie à 0 V qui sont des propriétés typiques d'une jonction avec une conduction de type tunnel.[201] La figure II.22b montre la densité de courant parcourant la jonction en fonction de la température enregistrée avec une tension appliquée de 1 V. La courbe ne montre pas de dépendance à la température entre 200 et 250 K alors que dans la région de la TS (100-200 K) la densité de courant augmente de 11 %. Cependant il est difficile de conclure car la variation de densité de courant observée reste faible par rapport à la reproductibilité des mesures.

Pour pouvoir démontrer de manière non-ambiguë l'influence de la transition de spin sur les caractéristiques du dispositif électrique, nous avons utilisé l'irradiation lumineuse (effet LIESST). En effet, le caractère très graduel de la TS associé à l'influence de la température sur les propriétés de la jonction rendent la TS difficilement mesurable par voie thermique.

La jonction de 10 nm a été refroidie à 5 K (état BS) dans l'obscurité et irradiée avec une lampe halogène. Immédiatement, le courant parcourant la jonction diminue de 7 % d'environ 4.2 à 3.9 μ A ("Light ON" de la figure II.22ac). Suite à cette première irradiation, l'intensité du courant reste relativement stable après plusieurs cycles successifs d'irradiation à 5 K (figure II.23a). Ce résultat est corrélé à l'effet LIESST dans la jonction. En effet, après chauffage de 5 K

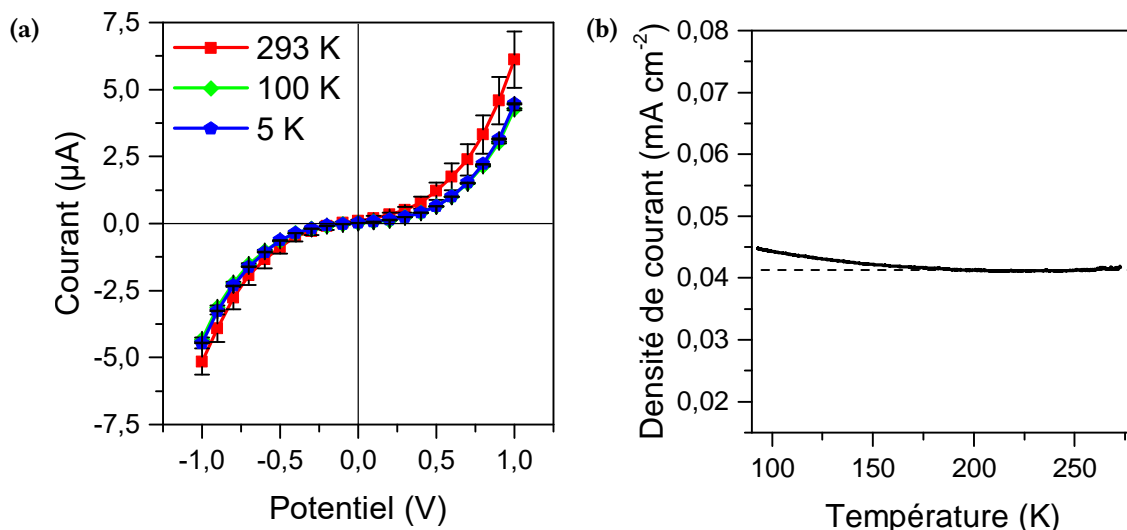


Figure II.22 – Caractérisations électriques de la jonction de 10 nm d'épaisseur. (a) Courbe I-V enregistrée à température ambiante, 100 et 5 K avec une vitesse de 100 mV s⁻¹. (b) Dépendance en température de la densité de courant dans la jonction enregistrée à 5 K min⁻¹ avec une tension de 1 V.

à 100 K l'intensité du courant augmente au même niveau précédent l'irradiation lumineuse ce qui correspond à la relaxation de l'état HS vers l'état LS. Le dispositif a été irradié de manière identique à 100 K, température à laquelle il n'y a pas d'effet LIESST, et comme attendu n'a pas présenté de changement de conductivité (II.23b).

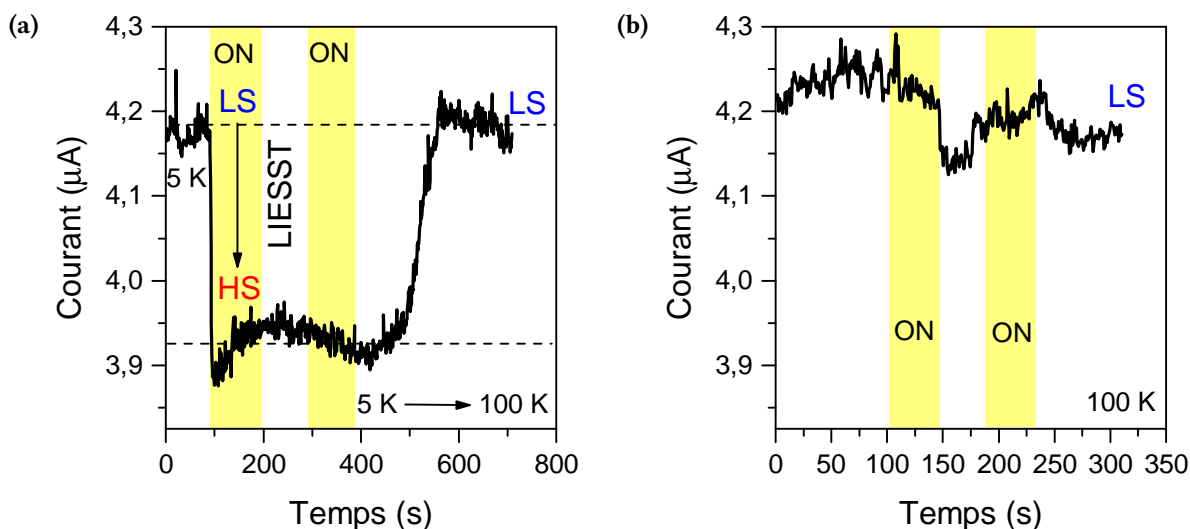


Figure II.23 – (a) Effet de l'irradiation lumineuse sur le courant circulant dans la jonction de 10 nm d'épaisseur à 5 K après des cycles d'irradiation lumineuse suivis d'une relaxation de 5 K à 100 K l'irradiation est symbolisée par les rectangles jaunes "ON" consécutifs. (b) expérience identique mais à 100 K température à laquelle l'effet LIESST n'est pas observable. La tension appliquée dans ces deux expériences est de 1 V.

L'étude des jonctions de 30 nm a été aussi effectuée pour évaluer l'effet de l'épaisseur de la couche de complexe à TS déposée dans la jonction sur les propriétés de conduction de

cette dernière. La figure II.24a montre les caractéristiques du dispositif de 30 nm. Des résultats similaires ont été obtenus pour la jonction de 100 nm et ne seront pas détaillés par la suite. Comme attendu, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de complexe change les propriétés

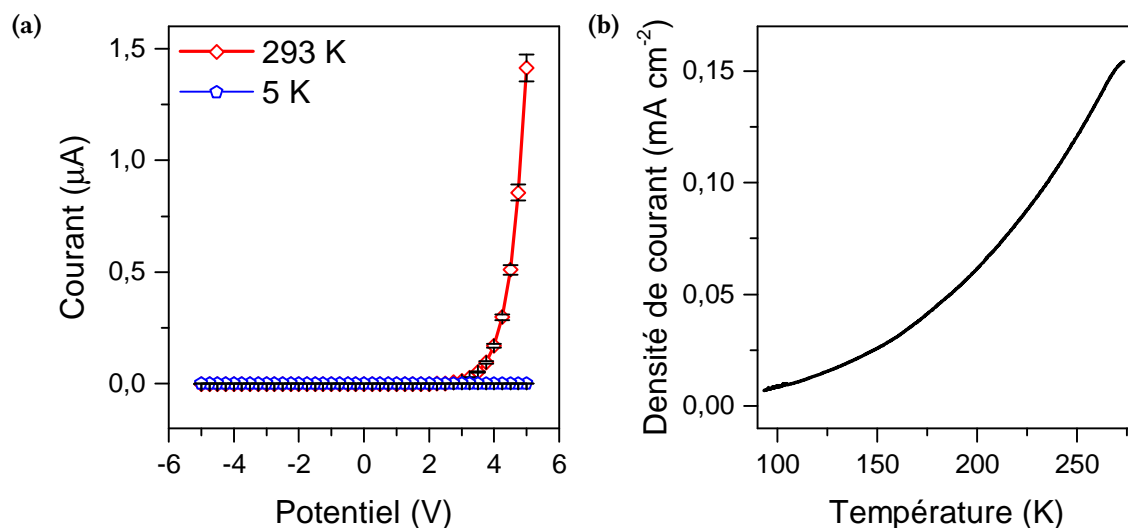


Figure II.24 – Caractérisations électriques de la jonction de 30 nm d'épaisseur. (a) Courbe I-V enregistrée à température ambiante, 100 et 5 K avec une vitesse de 100 mV s⁻¹. (b) Dépendance en température de la densité de courant dans la jonction enregistrée à 5 K min⁻¹ avec une tension appliquée de 5 V.

de transport de la jonction. La courbe intensité-potential (courbe I-V figure II.24a) montre un mécanisme de type diode [202] avec le courant ne circulant que pour une tension appliquée positive (quand l'électrode d'aluminium joue le rôle de cathode). En accord avec la courbe I-V, la densité de courant de la jonction de 30 nm est thermiquement activée et augmente d'un ordre de grandeur entre 100 et 293 K (figure II.24b). Cette augmentation pourrait provenir de la TS. Cependant il est difficile de conclure compte tenu du caractère graduel de la transition.

Pour observer l'influence de la TS sur les propriétés de conduction électrique dans la jonction, l'expérience sous irradiation lumineuse a été également réalisée. Lorsque la lumière blanche irradie la jonction à 5 K il y a une augmentation immédiate de l'intensité du courant de 250 pA à 872 pA, suivie par une diminution immédiate à 687 pA (figure II.25a). Lorsque la lumière est éteinte le niveau du courant revient à une valeur inférieure à la valeur initiale (133 pA). Dans les cycles ON/OFF suivant nous avons observé seulement la commutation réversible entre 133 et 665 pA. Par analogie avec la jonction de 10 nm la diminution de courant irréversible lors de la première irradiation peut être attribuée à la transition de spin photo-induite. Dans cette jonction, la conséquence de la TS associée à l'effet LIESST est plus importante qu'avec la jonction de 10 nm : l'intensité du courant de l'état BS vers HS diminue de 47% (7% dans la jonction de 10 nm d'épaisseur). Il est important de remarquer qu'à 100 K ce phénomène n'est pas présent car l'effet LIESST n'est pas observable à cette température (figure II.25b). D'autre part, le photo-courant réversible a été observé à la fois à 5 et à 100 K et trouverait son origine dans l'effet de l'absorption de la lumière par l'électrode d'aluminium à l'interface. Ce phéno-

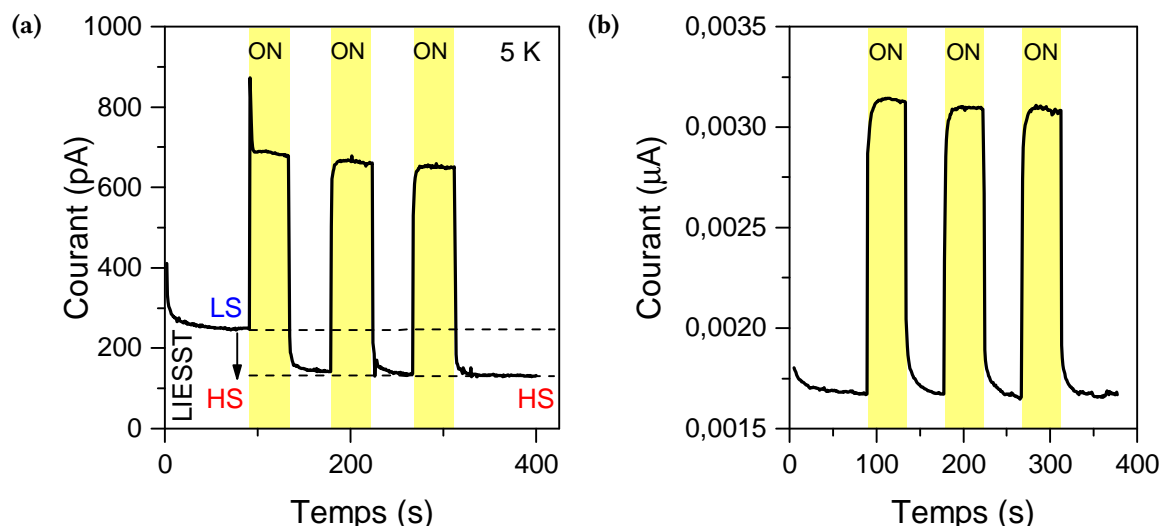


Figure II.25 – (a) Effet de l'irradiation lumineuse sur le courant circulant dans la jonction de 30 nm d'épaisseur à 5 K après des cycles d'irradiation lumineuse suivis d'une relaxation de 5 K à 100 K l'irradiation est symbolisée par les rectangles jaunes "ON" consécutifs. (b) expérience identique mais à 100 K température à laquelle l'effet LIESST n'est pas observable. La tension appliquée dans ces deux expériences est de 5 V.

mène qui n'a pas été observé dans la jonction de 10 nm pourrait être attribué à une injection de charges photo-activées à travers la barrière d'énergie à l'interface de l'électrode.

Cette étude pour deux épaisseurs de jonction différentes : 10 et 30 nm, met en évidence deux mécanismes de transport de charge. Alors que le mécanisme tunnel pour la jonction de 10 nm est évident, pour les jonctions plus épaisses le transport pourrait être soit limité par l'injection ou bien limité par le transport dans le matériau. Un critère usuellement employé pour identifier le mécanisme de transport dans ce genre de dispositif est basé sur l'analyse de la densité de courant par rapport à l'épaisseur en fonction du champ électrique appliqué.[203] Dans notre dispositif une très forte dépendance thermique et à l'épaisseur est observée. Il est donc possible de conclure que nous sommes en présence d'un mécanisme limité par le transport dans le matériau ce qui est en accord avec la faible conductivité du complexe.

c) Voltamétrie cyclique

Afin de mieux comprendre ces différents mécanismes, nous avons comparé les fonctions de travail de l'ITO (-4.5 eV) et Al (-4.2 eV)[204] avec les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du complexe. Ces dernières ont été estimées par Gopakumar *et al.* [125] par des calculs DFT, les niveaux énergétiques des orbitales HO/BV sont de (-3.9/-3.5 eV) dans l'état HS et (-4.7/-2.6 eV) dans l'état BS (voir figure II.27).

Pour déterminer ces valeurs expérimentalement, nous avons effectué des mesures de voltamétrie cyclique sur le complexe en solution. Les potentiels d'oxydation et de réduction ont été

enregistrés à la température ambiante en utilisant le TABPF₆ comme électrolyte inerte, le dichlorométhane comme solvant et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). La figure II.26a montre le voltamogramme complet enregistré à 2 V s⁻¹ sur lequel le potentiel d'oxydation du Fe est facilement observé. Une étude plus approfondie avec une variation de la vitesse de balayage entre 5 et 50 V s⁻¹ a permis de déterminer la valeur précise du potentiel de réduction (figure II.26b). Les potentiels mesurés pour l'oxydation et la réduction sont respectivement de 0.46 V vs ECS et -1.61 V vs ECS. Le potentiel d'oxydation du complexe est pratiquement identique au potentiel d'oxydation du ferrocène (fc) utilisé comme référence ce qui indique que l'orbital HO est une orbitale du métal. Le potentiel du couple du ferrocène (vs fc/fc⁺) a été utilisé pour déterminer le niveau de la HO et BV en accord avec la procédure décrite par Dandrade *et al.* [205] s'appliquant communément aux matériaux électroniques organiques. Une valeur de -4.60 ± 0.08 eV a été trouvée pour l'orbitale HO et une différence d'énergie (gap) de 2.07 eV entre la HO et la BV. Par extension la BV peut être positionnée à -2.53 ± 0.08 eV.

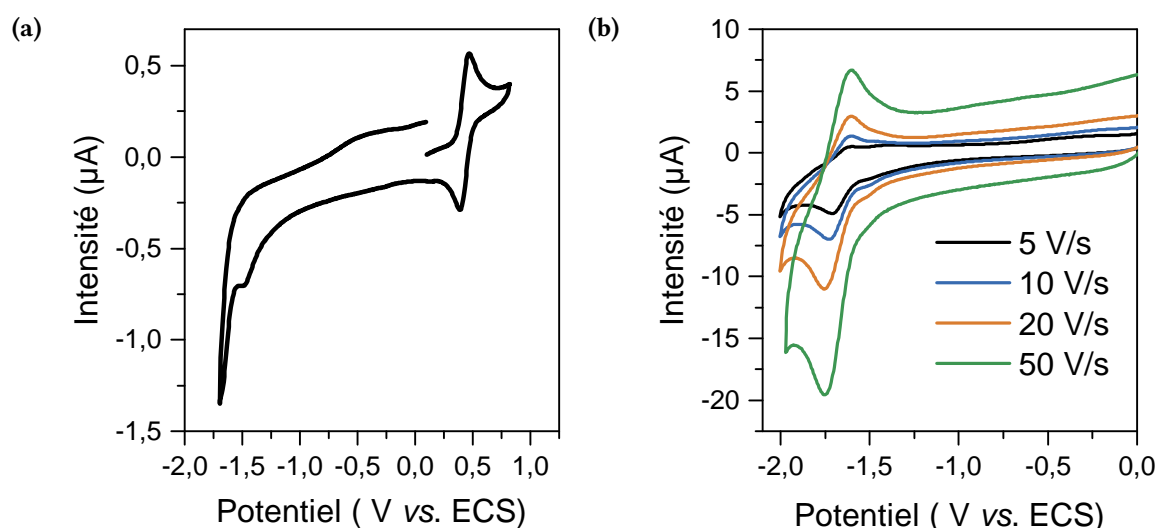


Figure II.26 – (a) Voltamogramme enregistré en solution dans le dichlorométhane à température ambiante avec une vitesse de balayage de 2 V s⁻¹. (b) Dépendance à la vitesse de balayage du potentiel de réduction du complexe enregistrée à température ambiante.

Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs estimées par DFT dans l'état BS.[125] Cependant il n'a pas été possible d'obtenir les valeurs dans l'état HS, le complexe étant BS en solution et aucun solvant approprié n'a pu être identifié. Néanmoins la TS du complexe de l'état BS vers HS devrait entraîner une diminution importante de l'écart énergétique HO-BV comme prédit par Gopakumar *et al.* [125] pour ce complexe (figure II.27). Cela impliquerait un impact important de l'état de spin sur la barrière d'injection et donc du courant traversant la jonction. Cependant, le transport étant limité par la conduction du matériau, ce phénomène n'a pas été mis en évidence expérimentalement.

Pour conclure, pour deux différentes épaisseurs de jonction : 10 et 30 nm, deux mécanismes de transport de charge ont été mis en évidence. La jonction de 10 nm présente un mécanisme

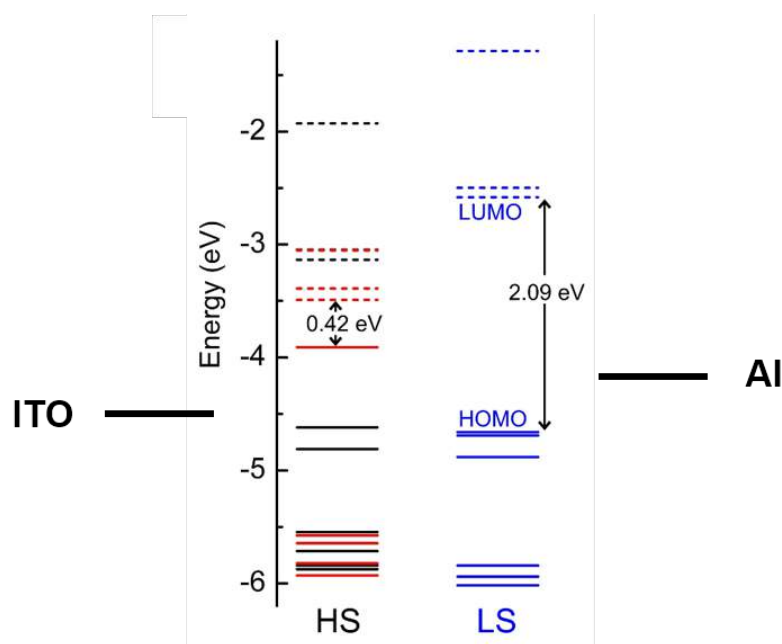


Figure II.27 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe.[125] Les électrodes ont été ajoutées comme guide.

tunnel alors que la jonction de 30 nm présente un mécanisme limité par le transport du matériau. De plus, nous avons pu mettre en évidence une bistabilité de la jonction associée au changement d'état de spin de la couche de complexe à TS. Il a été observé que lorsque le complexe passe de l'état BS à HS le courant circulant dans la jonction diminue. Puisque la vitesse de saut diminue généralement avec l'augmentation des distances métal–ligand entre les deux états de spin, la transition de spin entraîne une diminution de la conductivité dans l'état HS.[160] La jonction électrique acquiert des propriétés de bistabilité. Nous avons aussi démontré que la technique de voltammétrie cyclique peut permettre d'estimer les niveaux électroniques des orbitales HO et BV. Il est ainsi possible de tenter de rationaliser le transport dans la jonction cependant il faut trouver les conditions (solvants, températures) expérimentales pour pouvoir observer les potentiels d'oxydation et de réduction dans les deux états de spin. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour la réalisation de jonctions électroniques bistables. L'utilisation de cette approche est transférable à tous les complexes à TS remplissant les pré-requis d'homogénéité évoqués précédemment. Ainsi, la réalisation de jonction avec des films de complexes à transition spin abruptes et proches de la température ambiante s'inscrit dans la continuité de cette étude et sera développée dans la partie suivante.

II.1.5.2 Systèmes électromécaniques micrométriques (MEMS)

Depuis leurs implémentations dans les années 70, les systèmes électromécaniques micrométriques (MEMS) basés sur les technologies du silicium ont connu un développement remarquable et représentent un certain succès commercial. Cependant la réduction de taille

de ces systèmes vers l'échelle nanométrique requiert l'intégration de nouveaux matériaux. Dans ce contexte, les molécules à transition de spin constituent une alternative intéressante car un de leurs atouts est la possibilité de diminuer la taille tout en conservant les propriétés de TS. Nous avons récemment développé une série de preuves de concept d'actionneurs mécaniques qui ont pu démontrer l'efficacité de l'utilisation de complexe à TS à une échelle macroscopique.[144, 206] Dans l'étude suivante qui s'inscrit dans cette continuité, il sera question de l'intégration de molécules à TS dans des MEMS avec pour objectif de mesurer l'effet de TS du film de complexe sur le cantilever (levier) en silicium et *vice-versa*. Cette étude a été le fruit d'une collaboration avec Dolores Manrique-Juárez, le groupe de Liviu Nicu (LAAS) et Isabelle Séguy (LAAS).

Pour cela un film de 200 nm d'épaisseur du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ a été déposé sur des micro-cantilevers par évaporation thermique à 383 K sous un vide de 10^{-7} mbar avec une vitesse de 0.5 Å s^{-1} . Le dispositif micro-électromécanique consiste en une série de puces de silicium comprenant deux cantilevers : l'un des deux est autoportant, libre de se déplacer et de vibrer, alors que l'autre est lié au substrat (figure II.28a). Ce dernier joue le rôle de référence pour éliminer les éventuels effets d'environnement. Une actuation magnétique est utilisée pour amener le cantilever autoportant à sa fréquence de résonance. Pour cela, un courant sinusoïdal est appliqué à travers une piste conductrice intégrée au micro-cantilever soumis à un champ magnétique statique. La détection des vibrations mécaniques est effectuée par un système piezorésistif intégré au cantilever et une carte VNA ("vector network analyzer" carte de traitement du signal) est utilisée pour détecter la réponse mécanique (figure II.28a).

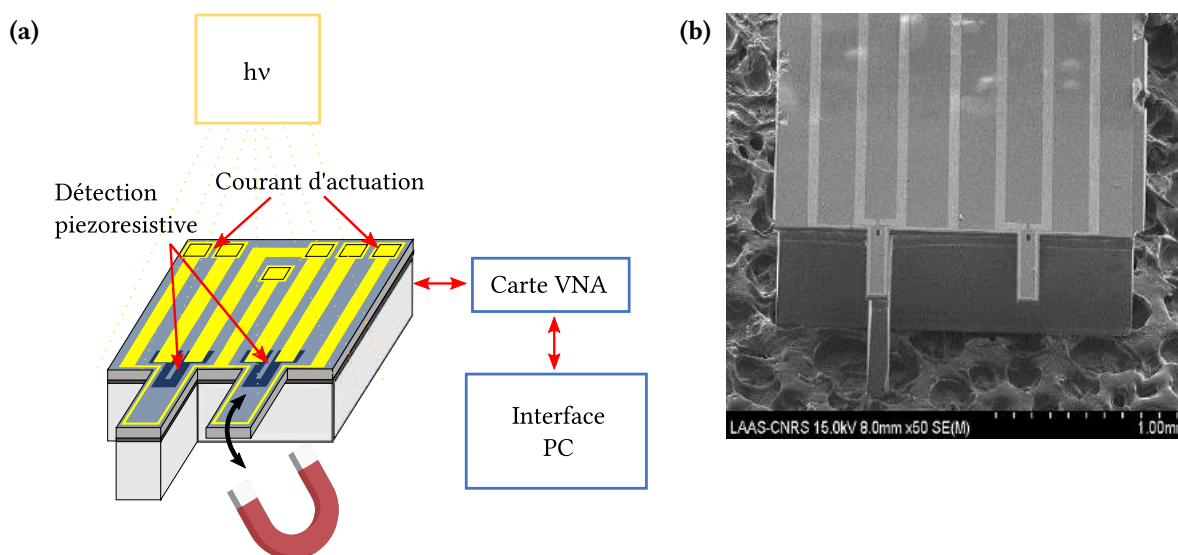


Figure II.28 – (a) Schéma du dispositif MEMS et de la méthode d'actuation magnétique et détection piezorésistive. (b) Image MEB du levier libre (droite) à côté du levier de référence (à gauche).

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour déterminer l'épaisseur du dépôt (200 nm) et la rugosité (0.265 nm) (figure II.28). Pour les mêmes raisons que les jonctions

électriques, l'effet LIESST a été exploité (élimination des effets thermiques). L'expérience a été conduite en plaçant le dispositif MEMS dans un cryostat Oxford équipé de fenêtres et dans une atmosphère d'hélium. De la même manière que les jonctions électriques une lampe halogène a été utilisée à travers la fenêtre supérieure pour éclairer le dispositif et un aimant est placé sur la fenêtre opposée pour faire l'actuation. Pour plus de détails, des informations concernant le dispositif expérimental peuvent être obtenues dans la référence [163].

Le dispositif a été refroidi de 240 K à 10 K dans le noir. Une fois que la température est stable, la lumière a été allumée et éteinte plusieurs fois par intervalle de 50 s. La variation de la fréquence de résonance (f_r) du dispositif qui représente la fréquence d'oscillation du cantilever est mesurée. La variation de f_r en fonction du temps est présentée sur la figure II.29. Après

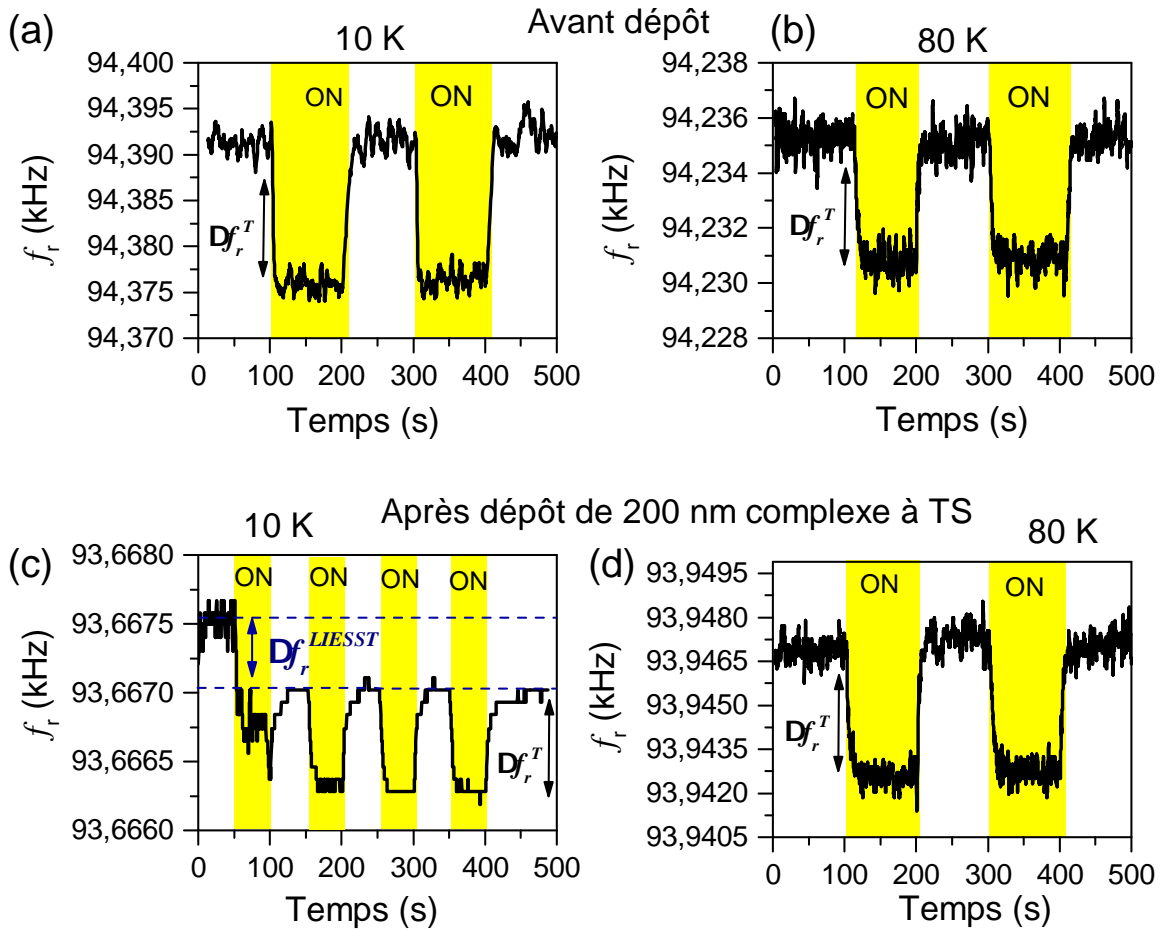


Figure II.29 – Suivi de la fréquence de résonance des MEMS à 10 K et 80 K après des cycles successifs d'irradiation lumineuse (en jaune) pour un dispositif avec (a-b) sans dépôt et (c-d) un film de complexe de 200 nm. Δf_r^{LIESST} représente la variation de la fréquence de résonance induite par l'effet LIESST et Δf_r^T la variation associée à l'effet photothermique.

le premier cycle d'irradiation il y a une diminution de la fréquence de résonance de 0.53 ± 0.10 Hz (Δf_r^{LIESST} sur la figure II.29), qui persiste suite au cycle successif d'irradiation. Il est possible d'attribuer ce changement de la fréquence de résonance à la TS photo-induite. De plus une variation Δf_r^T réversible de 0.69 ± 0.10 Hz est aussi systématiquement observée pendant

l'irradiation lumineuse ce qui peut être attribué à un effet photo-thermique sur le système (figure II.29). Il est à noter que cet effet n'est pas lié au photocourant observé dans les jonctions électriques. Au dessus de 40 K, la durée de vie de l'état méta-stable diminue rapidement due à l'activation thermique du processus de relaxation.[124] L'expérience a donc été répétée, mais cette fois à 80 K, une température pour laquelle l'effet LIESST n'est pas observable. En effet, comme le montre la figure II.29, seulement un effet photo-thermique réversible est observé à cette température ce qui confirme l'attribution de la diminution de la fréquence de résonance irréversible à 10 K à l'effet LIESST. Finalement en accord avec les observations précédentes, l'expérience a été répétée sur un cantilever identique avant déposition mais seulement l'effet photo-thermique a été observé à 10 et 80 K.

Pour conclure, il a été possible d'intégrer un film de complexe à TS dans un dispositif MEMS. L'effet LIESST des molécules de complexe a été corrélé avec le décalage de la fréquence de résonance du cantilever. Ce dernier nous a aussi permis de retrouver le décalage de fréquence de résonance mesuré et de l'expliquer par la déformation et le changement de rigidité du matériau avec la TS. Ainsi, ces propriétés d'actuation pourraient être optimisées pour des applications nano-mécaniques. De plus, ce type de dispositifs MEMS permet de déterminer avec précision les propriétés mécaniques des molécules déposées ce qui pourrait être étendu à d'autres types de matériaux.

II.2 Complexe de Fe(II) à base de ligand scorpionate tris(triazolyl)Borate

Par la suite, nous nous sommes intéressés au complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ qui incorpore des ligands poly(azolylborate), de type scorpionate (hydrotris triazolylborate $\text{HB}(\text{tz})_3$). En effet, ce complexe mononucléaire est neutre ce qui en fait un bon candidat pour une éventuelle sublimation. La synthèse de ce complexe a été rapportée pour la première fois par Trofimenko [120]. Le groupe de Janiak a par la suite obtenu des mono-cristaux du complexe. La structure cristalline n'a été déterminée que dans l'état BS et montre la présence de six molécules d'eau dans la maille cristalline.[207] Cependant cette structure ne correspond pas au matériau massif.

Nous avons donc ré-étudié ce composé et en particulier, nous avons obtenu une nouvelle structure qui permet de corréler propriétés structurales et de TS. La très bonne stabilité des cristaux a permis de réaliser une étude de microscopie optique pour observer la cinétique de propagation de la TS. Par la suite, des films de ce complexe seront préparés par sublimation sous vide et les propriétés de transition de spin de ces films seront étudiées. L'objectif final étant l'intégration de ces films dans des dispositifs électriques et mécaniques similaires à ceux décrits dans la partie précédente.

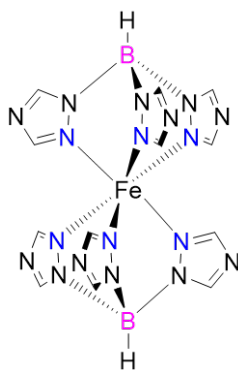


Figure II.30 – Schéma du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$.

II.2.1 Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$

La synthèse du ligand $\text{KHB}(\text{tz})_3$ a été effectuée comme rapportée par Trofimenko [120] avec une réaction de type solide fondu. Le complexe est synthétisé par réaction du sel FeSO_4 avec le ligand $\text{KHB}(\text{tz})_3$ entraînant la précipitation du complexe. Ce sel de fer est choisi car la solubilité du K_2SO_4 formé est élevée dans l'eau (111 g L^{-1} , 20°C) et ainsi il est possible d'isoler le complexe par centrifugation avant l'étape finale de purification par sublimation (voir l'image du dispositif de sublimation II.31).



Figure II.31 – Photo du dépôt d'un film du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans l'appareil de sublimation obtenu à 290°C avec un vide de 10^{-5} mbar.

Mode opératoire : synthèse du ligand $\text{KHB}(\text{tz})_3$: 4 équivalents du ligand 1,2,4-triazole (50 g, 0.725 mol) sont ajoutés à 1 équivalent de KBH_4 (9.7 g, 0.180 mol) et le mélange est porté à 180°C . La réaction est arrêtée une fois que le dégagement de H_2 cesse. Une étape de recristallisation avec un mélange $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ 1 : 2 a été ajoutée [208]. Des cristaux sont obtenus sous forme de fines aiguilles blanches (28.45 g, rdt : 62 %). RMN ^1H (MeOH , 20°C) : $\delta = 8.30$ (s, 3H, H aromatiques), 8.00 (s, 3H, H aromatiques). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_9\text{BK}$ C, 28.25 ; H, 2.77 ; N, 49.42 % donne C, 28.12 ; H, 2.42 ; N, 49.27 %.

Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$: 2 équivalents du ligand $\text{KHB}(\text{tz})_3$ (3.72 g, 14.6 mmol)

avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (2.01 g, 7.3 mmol) dans l'eau (8 cm^3). Instantanément, il y a précipitation d'une poudre violette qui est centrifugée, lavée une fois avec 8 cm^3 d'eau puis séchée une nuit sous vide. La poudre est purifiée par sublimation à 290°C avec un vide de 10^{-5} mbar (3.09 g, rdt : 87 %). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{18}\text{B}_2\text{Fe}$: C, 29.55 ; H, 2.89 ; N, 51.68 %, donne : C, 29.52 ; H, 2.68 ; N, 51.53 %.

En utilisant différentes techniques et différents solvants, deux types de mono-cristaux ont pu être obtenus :

Mode opératoire : la cristallisation du complexe dans l'eau par évaporation lente d'une solution saturée (le complexe étant légèrement soluble dans l'eau) donne des cristaux cubiques $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ alors qu'une cristallisation par diffusion lente liquide/liquide avec un système $\text{EtOH} : \text{Et}_2\text{O}$, 1 : 2 donne des cristaux hexagonaux du complexe sans molécule d'eau $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (voir figure II.32). Analyse élémentaire calculée pour $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_{18}\text{O}_6\text{B}_2\text{Fe}$) : C, 24.19 ; H, 4.40 ; N, 42.31 %, donne : C, 24.30 ; H, 3.91 ; N, 41.69 % et calculée pour $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{18}\text{B}_2\text{Fe}$: C, 29.55 ; H, 2.89 ; N, 51.68 %, donne : C, 29.54 ; H, 2.70 ; N, 51.50 %.

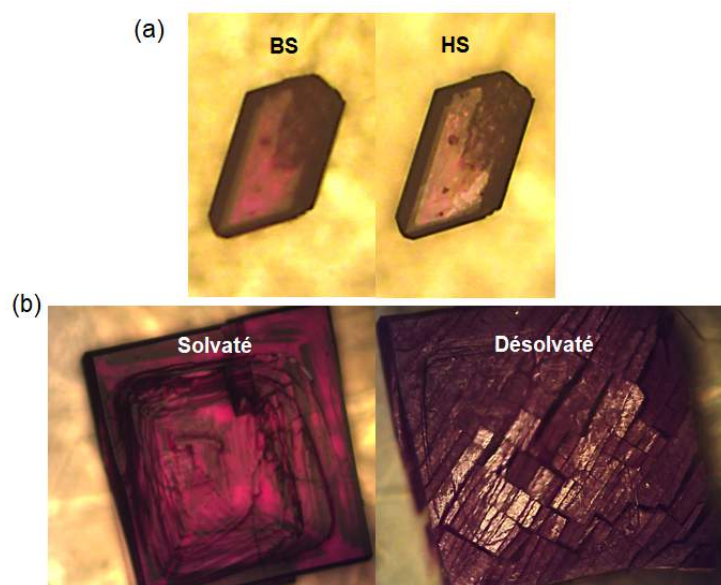


Figure II.32 – Photos montrant (a) un cristal hexagonal du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans l'état BS (violet) et HS (transparent) et (b) un cristal cubique de $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ avant et après la désolvation.

II.2.2 Caractérisations structurales et propriétés de transition de spin

II.2.2.1 Structure cristalline

Les cristaux solvatés $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ cristallisent dans un groupe d'espace orthorhombique Cmca comme rapporté par Janiak.[209] Cependant ces cristaux se dégradent spontanément à l'air suite à une perte des molécules d'eau. De plus, l'exposition à haute température

entraîne systématiquement la déshydratation et la pulvérisation des cristaux. Il est donc impossible d'obtenir la structure dans l'état HS. L'empilement cristallin de ces cristaux à 293 K (figure II.33) correspond à des pseudo-chaînes 1D intercalées par des molécules d'eau et formées de molécules de complexes liées de façon supra-moléculaire en raison de la présence de deux liaisons hydrogène C–H...N entre ligand triazolyborate avec des séparations Fe...Fe comprise entre 10.9 et 11.5 Å. Il est à noter que des liaisons hydrogène faibles s'établissent aussi entre les ligands et les molécules d'eau.

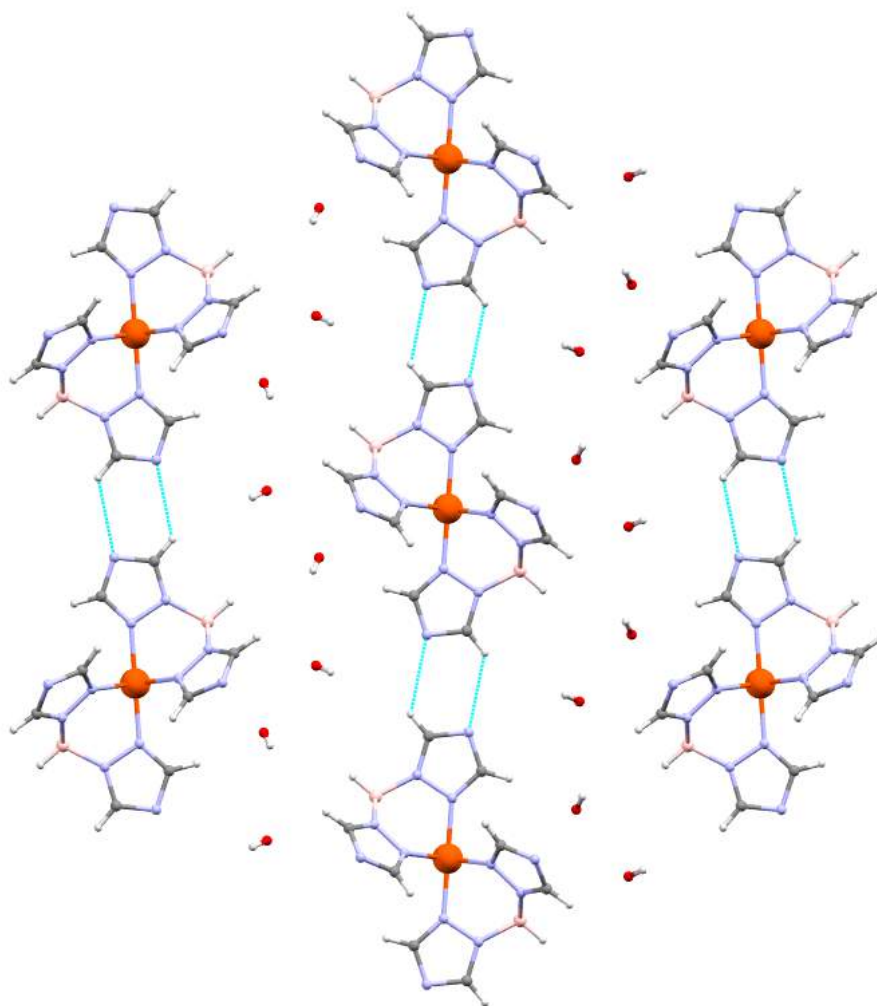


Figure II.33 – Empilement cristallin du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe a à 293 K.

La mesure de la réflectivité optique (figure II.34) montre la perte des molécules d'eau mais aussi la pulvérisation du cristal entre 300 et 325 K qui modifie de façon irréversible la réflectivité du cristal. L'augmentation (réversible) de réflectivité optique entre 330 et 340 K correspond à la TS. La vitesse à laquelle le cristal perd les molécules d'eau dépend aussi de la vitesse de balayage en température et/ou de la taille du cristal comme le montre l'analyse DSC (figure II.35a). Il semblerait que dans ce cas avec une vitesse de 10 K min^{-1} et un cristal d'environ $1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, le départ des molécules d'eau lors du premier chauffage se produit entre 345 et

355 K et peut-être de manière simultanée avec la TS. Par la suite, le cycle thermique consécutif présente une TS proche des températures attendues à 333 K avec $\Delta H = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta S = 42 \text{ J K mol}^{-1}$. Pour finir, l'ATG indique clairement le départ de 6 molécules d'eau correspondant à une perte de masse de 18 % du cristal entre 300 et 355 K.

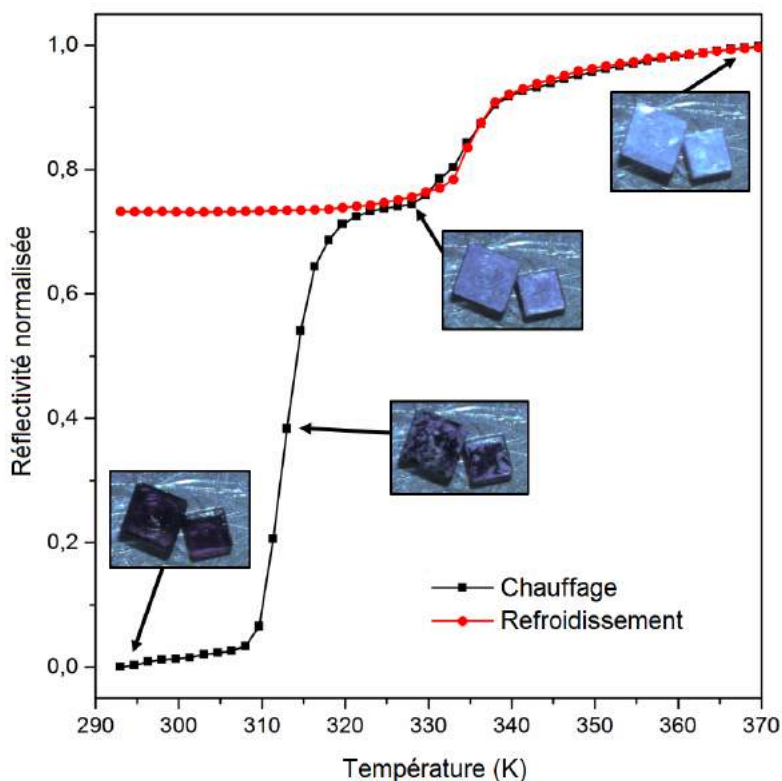


Figure II.34 – Dépendance en température de la réflectivité optique d'un cristal du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ avec les images correspondantes enregistrées avec une vitesse de balayage de 5 K min^{-1}

D'autre part, les nouveaux cristaux hexagonaux $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ sans molécule d'eau sont stables thermiquement ce qui a permis la résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal dans les deux états de spin à température ambiante (BS) et 353 K (HS) (voir figure II.36 et tableau II.6). Ces cristaux cristallisent dans un groupe d'espace orthorhombique Pbca avec une demi molécule de complexe composant l'unité asymétrique.

L'analyse des mono-cristaux par diffraction des rayons X n'a pas révélé de changement de groupe d'espace contrairement au complexe précédent $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. La sphère de coordination FeN_6 est formée par 6 atomes d'azote, chacun appartenant à un cycle triazolyll des deux ligands anioniques $\{\text{HB}(\text{tz})_3\}^-$. Cet environnement octaédrique est légèrement distendu avec des angles cis N-Fe-N compris entre $87.76(5)$ et $92.23(5)^\circ$ à 296 K et $84.4(2)$ et $95.6(2)$ à 353 K (tableau II.7). Le paramètre structural Σ [166] est de 22.8° (296 K) et 53.4° (353 K) et le paramètre de distorsion Θ [167] est de $\Theta_{\text{BS}} = 54^\circ$ et $\Theta_{\text{HS}} = 127^\circ$. Cette différence peut s'expliquer par le changement de la longueur des liaisons Fe-ligand. En effet, toutes ces liaisons augmentent

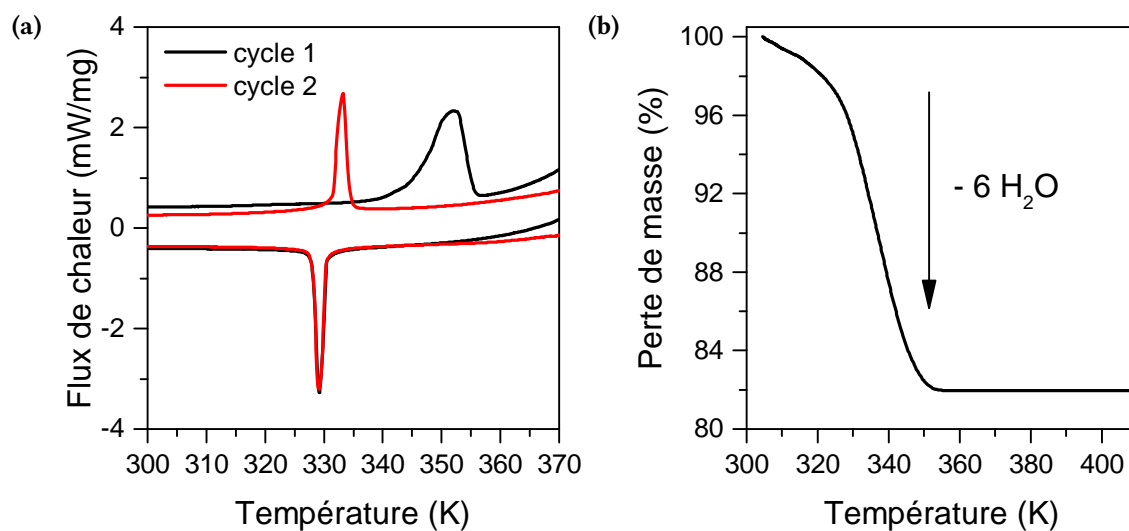


Figure II.35 – a) Analyse DSC d'un cristal de $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ d'environ 1 mm x 0.5 mm et b) ATG de plusieurs cristaux enregistrés avec une vitesse de balayage de 10 K min^{-1}

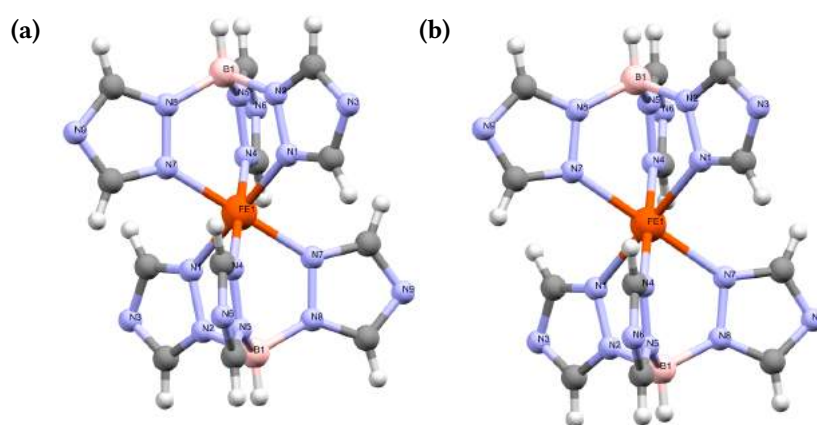


Figure II.36 – Structure cristalline du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans l'état a) BS et b) HS 353 K.

Tableau II.6 – Tableau récapitulatif des paramètres cristallographiques issus des mesures de diffraction X sur les différents mono-cristaux.

Température	[Fe(HB(tz) ₃) ₂] 296 K	[Fe(HB(tz) ₃) ₂] 353 K	[Fe(HB(tz) ₃) ₂] · 6 H ₂ O 293 K
Taille (mm)	0.2 x 0.1 x 0.03	0.2 x 0.1 x 0.03	0.15 x 0.08 x 0.02
Formule empirique	C ₁₂ H ₁₄ N ₁₈ B ₂ Fe	C ₁₂ H ₁₄ N ₁₈ B ₂ Fe	C ₁₂ H ₂₆ N ₁₈ O ₆ B ₂ Fe
M/g mol ⁻¹	487.88	487.88	595.98
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	Cmca
a/Å	13.3332(4)	13.068(2)	10.9140(9)
b/Å	8.7654(2)	8.854(2)	20.5461(15)
c/Å	17.6823(5)	18.676(4)	11.5001(8)
V/Å ³	2066.55(10)	2160.8(8)	2578.8(3)
Z	4	4	4
rcalc./g * cm ³	1.56800	1.5	1.53499
m(Mo-Kα)/mm ⁻¹	0.78	0.74	0.65
F(000)	992	992	1232
Réflexions collectées	53582	13653	21672
Réflexions indépendantes	2391	1452	1171
Réflexions observées	1911	1081	947
Rint	4.10000E-2	6.700000E-2	5.700000E-2
Paramètres affinés	151	151	109
R1	2.7E-2	6.3E-2	3.59999E-2
wR2	0.08	0.216	9.50000E-2
S	1.03	1.04	1.03
Drmin/e Å ⁻³	-0.49	-1.28	-0.41
Drmax/e Å ⁻³	0.22	0.82	0.49

approximativement de 8.3 % en augmentant la température, les distances moyennes à 298 K et 353 K sont respectivement de 1.978 Å et 2.143 Å. Comme attendu le volume de la maille augmente de 2066.5(1) Å³ à 296 K jusqu'à 2160.8(8) Å³ à 353 K soit de 4.5 %. Une analyse plus approfondie de l'évolution des paramètres de maille en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre a pu confirmer cette augmentation (4.6 %) qui provient du changement d'état de spin alors que l'expansion thermique peut être négligée dans cette gamme de température.

Tableau II.7 – Sélection de distances et d'angles du complexe [Fe(HB(tz)₃)₂] dans les deux états de spin.

Distance / Angle (Å) / (°)	[Fe(HB(tz) ₃) ₂] T = 296 K	[Fe(HB(tz) ₃) ₂] T = 353K
Fe-N1(i)	1.9822(11)	2.137(4)
Fe-N4(i)	1.9754(11)	2.143(4)
Fe-N7(i)	1.9758(11)	2.149(4)
Fe···Fe (axe a)	7.97820(18)	7.8925(11)
Fe···Fe (axe b)	9.8678(2)	10.3340(19)
Fe···Fe (axe c)	8.7654(2)	8.854(2)
N1-Fe-N4	88.56(5)	86.54(14)
N1-Fe-N7	87.98(5)	85.72(13)
N4-Fe-N7	87.76(5)	84.38(15)
N1-Fe-N4(i)	91.44(5)	93.46(14)
N1-Fe-N7(i)	92.02(5)	94.28(14)
N4-Fe-N7(i)	92.23(5)	95.61(15)

Il a aussi été possible de calculer le volume de l'octaèdre de coordination (V_p). L'augmentation de 26 % de V_p allant de 10.3 Å³ (296 K) à 13.0 Å³ (353 K) est en accord avec ce qui est attendu pour une transition de spin complète.[166] En fonction de la température et donc de l'état de spin, l'angle des liaisons des atomes d'azote liés à l'atome de bore ne varie pas de la même manière. Alors que les angles N–N–C ne changent pas, les angles N–N–B augmentent de 1.9 % et les angles C–N–B diminuent de 1.7 % en allant de 296 K à 353 K. Un comportement similaire à celui-ci a été observé pour le dérivé [Fe(HB(pz)₃)₂].[130] Dans cette étude, il est suggéré que l'inclinaison du cycle azolyl qui se mesure par les angles de torsion Fe–N–N–C et Fe–N–N–B pourrait être exploitée pour prévoir la transition de spin dans cette famille de complexe à TS. En effet, il a été rapporté que pour certains dérivés du [Fe(HB(pz)₃)₂] dont les angles de torsions Fe–N–N–C et Fe–N–N–B dévient de plus de 11° des valeurs idéales (180° et 0° respectivement) ne présentent pas de TS principalement à cause de la distortion importante causée par des substituants encombrants.[133]

La figure II.37 montre l'empilement cristallin de la structure du complexe dans lequel chaque molécule de complexe est impliquée dans un pseudo-réseau 3D composé de 16 liaisons hydrogène C–H···N (les empilements cristallins selon les axes *a*, *b* et *c* correspondent respectivement aux figures II.38, II.39, II.40. En effet, les C–H et les azotes exocycliques des six cycles triazolyl

de chaque molécule sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec 14 molécules adjacentes (voir tableau II.8). La conséquence de ces nombreux contacts intermoléculaires entre molécules voisines est le rapprochement entre les centres fer : $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ de 7.98 , 8.76 et 9.86 Å, selon les axes a , b et c , respectivement. Les distances $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ sont plus faibles dans cette structure par rapport à celle du complexe solvaté (10.9-11.5 Å) donnant un empilement cristallin plus dense. Enfin, aucun empilement de type $\pi-\pi$ n'a pu être observé.

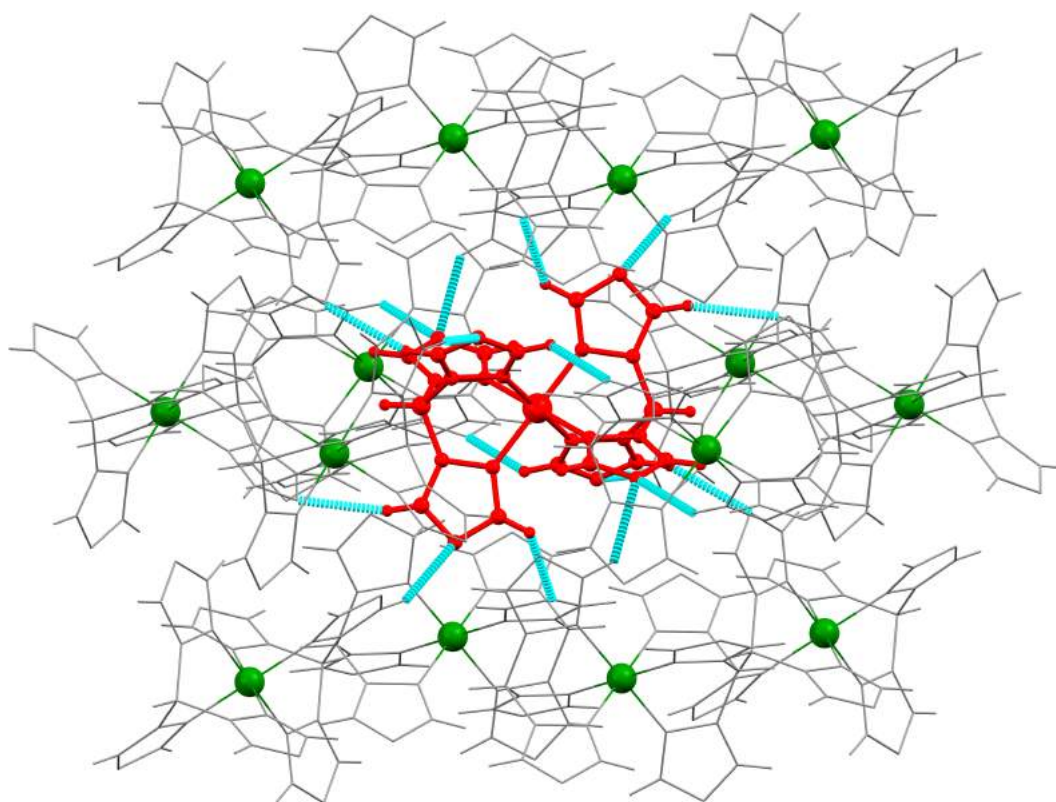
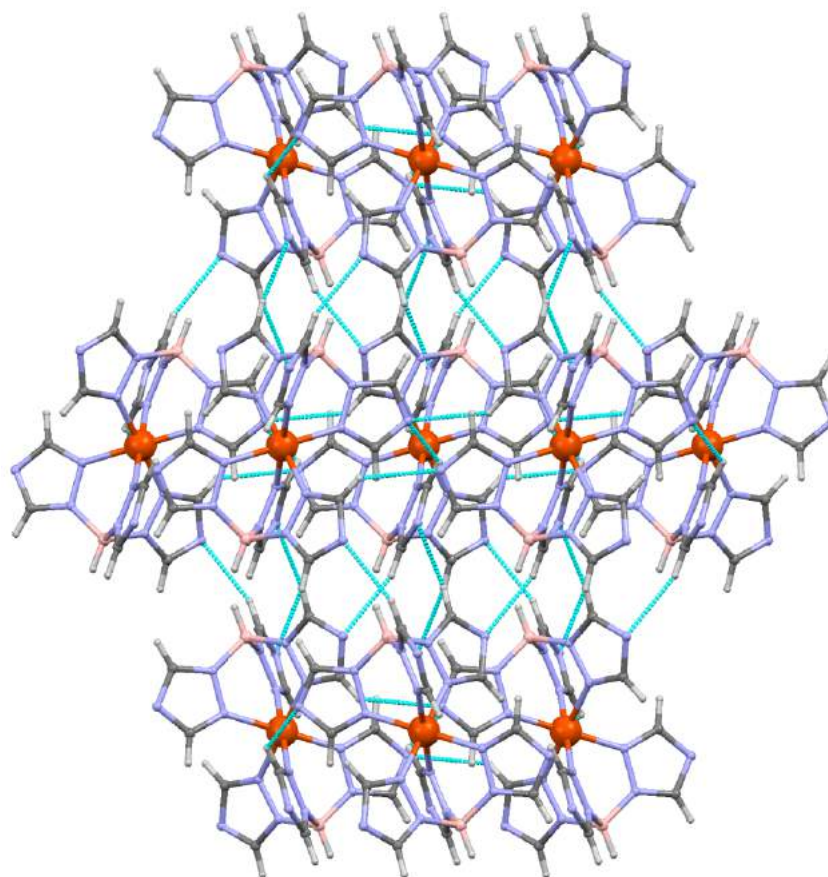


Figure II.37 – Empilement cristallin de la maille du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ montrant les nombreuses liaisons hydrogène.

Tableau II.8 – Tableau récapitulatif des liaisons hydrogène dans les complexes $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

D–H···A	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$, T = 296 K			
C3–H3···N3(ii)	2.57	3.219(2)	127
C4–H4···N9(iii)	2.42	3.298(2)	157
C5–H5···N3(iv)	2.61	3.289(2)	130
C6–H6···N6(v)	2.52	3.390(2)	156
$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$, T = 353 K			
C3–H3···N3(ii)	2.66	3.334(7)	130
C4–H4···N9(iii)	2.46	3.354(7)	156
C5–H5···N3(iv)	2.65	3.355(7)	127
C6–H6···N6(v)	2.51	3.368(7)	154
$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, T = 293 K			
C2–H6···N3(a)	2.67	3.333(5)	129

**Figure II.38** – Représentation de l'empilement cristallin du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ selon l'axe a .

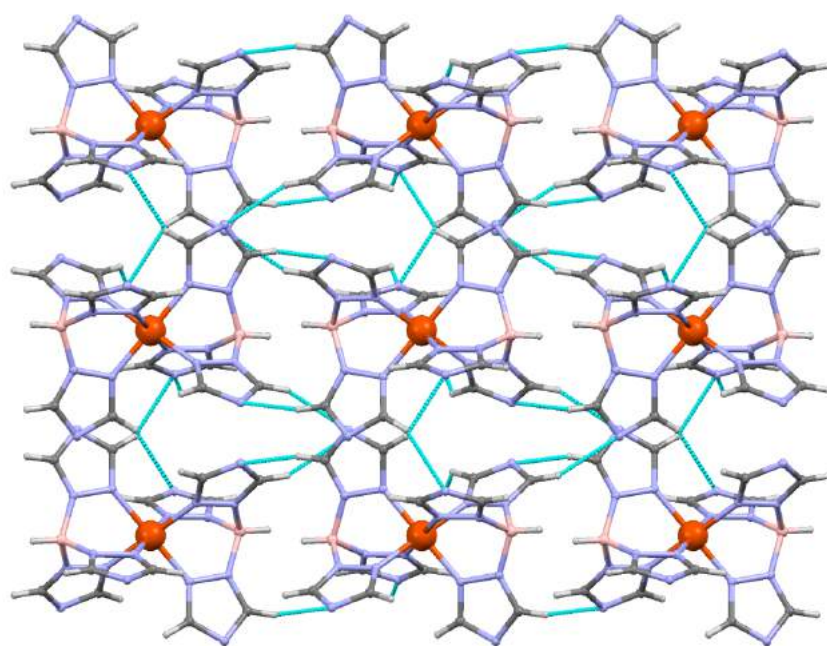


Figure II.39 – Représentation de l'empilement cristallin du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ selon l'axe b .

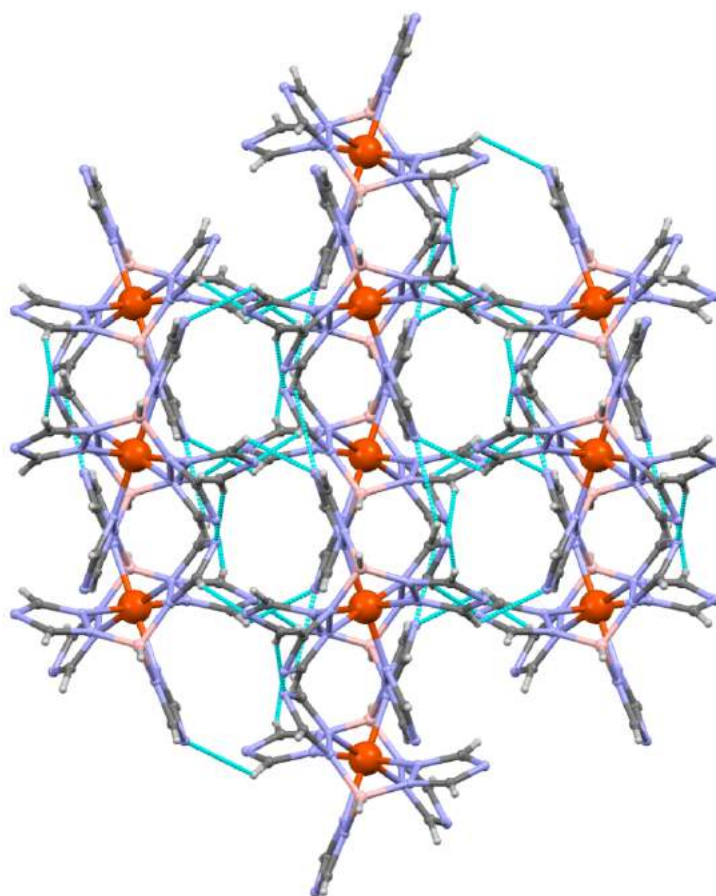


Figure II.40 – Représentation de l'empilement cristallin du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ selon l'axe c .

L'étude de diffraction des rayons X sur des mono-cristaux avec et sans molécule d'eau a démontré la présence de deux structures cristallines distinctes. Il convient maintenant de savoir si la poudre du complexe correspond à l'une de ces structures. Pour cela, nous avons mené une étude de diffraction X sur la poudre du complexe. Au préalable, nous avons simulé les diffractogrammes à partir des deux structures RX dans l'état BS (II.41).

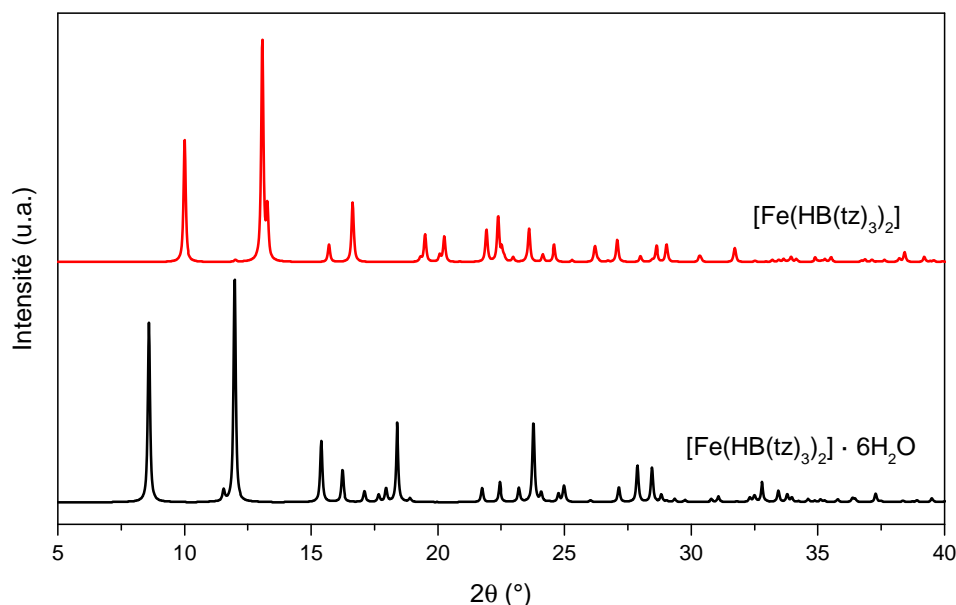


Figure II.41 – Diffractogrammes simulés à partir des structures X des deux différentes structures cristallines dans l'état BS

La figure II.42 montre le diffractogramme poudre du complexe à 293 K (BS) et 373 K (HS) et une étude à température variable dans la gamme $8 < 2\theta < 21^\circ$. En comparant les diffractogrammes simulés et mesurés il est clairement observé que la structure cristalline de la poudre est identique à celle des mono-cristaux du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (sans eau). Par ailleurs, un changement brutal du diffractogramme peut être observé autour de 336 K ce qui suggère la nature du premier ordre de la transition. En particulier, nous pouvons observer un décalage significatif du pic correspondant à la réflexion (002) à $2\theta = 10.11^\circ$ à 332 K vers 9.69° à 338 K alors que le diffractogramme à 336 K montre la coexistence des deux pics.

L'estimation de la taille des cristallites peut être faite à partir de ces diffractogrammes en utilisant l'équation de Scherrer : [210]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

Avec k le facteur de forme, λ la longueur d'onde des rayons X, β la largeur à mi-hauteur, et θ l'angle de Bragg. Dans l'équation de Scherrer, le paramètre β doit être corrigé pour éliminer les effets instrumentaux. Pour cela, nous avons enregistré le diffractogramme d'un échantillon de référence (LaB_6). La taille moyenne des cristallites estimée pour la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ est de 80 nm et alors qu'elle est de 100 nm pour les cristaux $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

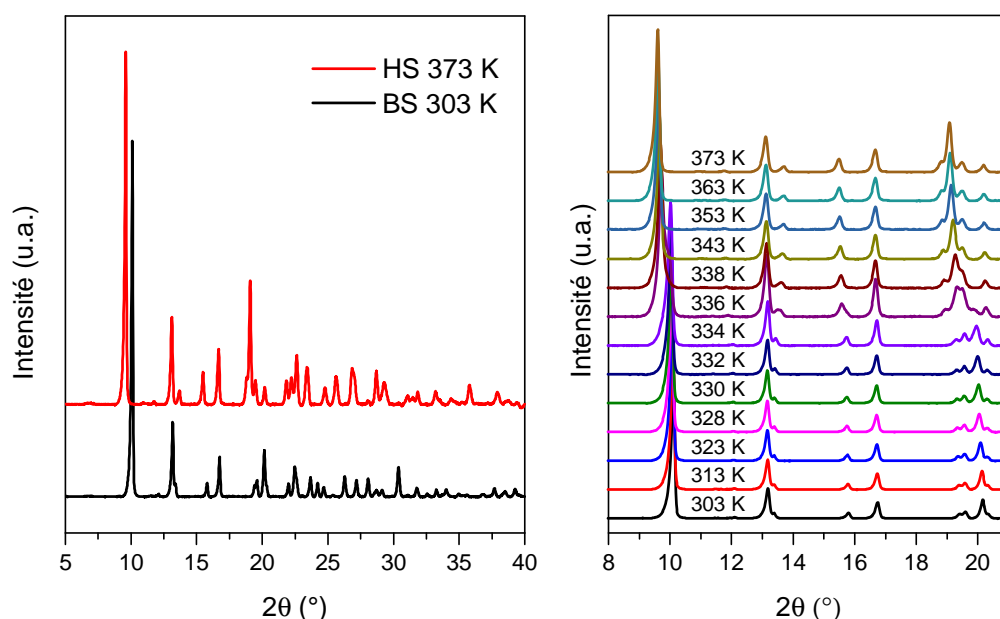


Figure II.42 – a) Diffractogrammes poudres du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ à 293 K (BS) et 373 K (HS) et b) étude à température variable des diffractogrammes poudres.

désolvatés. La figure II.43 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Il est remarqué qu'en augmentant la température de 332 K à 338 K, la modification des paramètres de maille pendant la transition de l'état HS vers l'état BS est anisotrope : -2.3% pour l'axe a , +1.0% pour l'axe b et +5.6% pour l'axe c . En bon accord avec les données de diffraction des rayons X sur monocristal, le volume de la maille cristalline augmente d'environ 4.5 % (93 \AA^3).

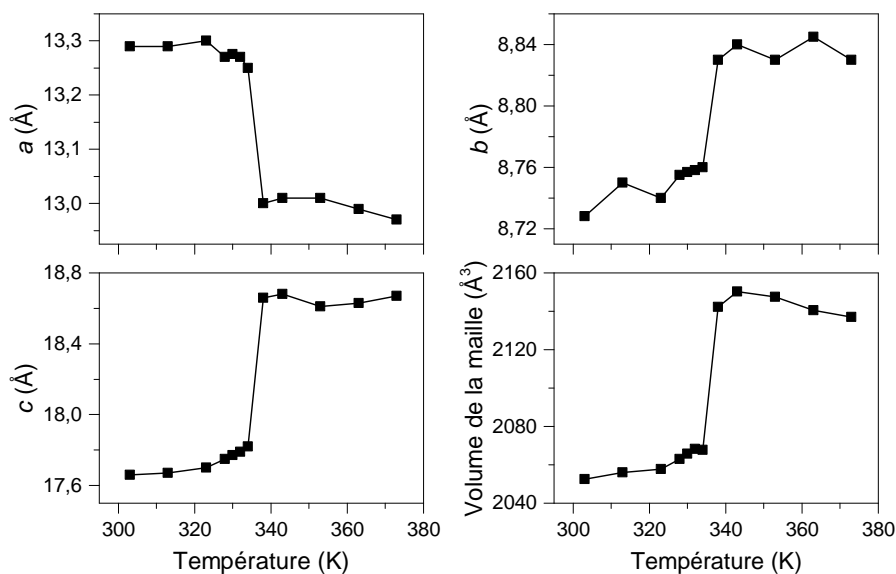


Figure II.43 – Variation thermique des paramètres de maille et du volume extraits de la diffraction RX poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ lors du chauffage.

II.2.2.2 Spectroscopie Raman

Pour compléter la caractérisation, les spectres Raman ont été enregistrés entre 293 et 463 K pour la poudre du complexe et les deux cristaux solvatomorphes (voir figure II.44). Plusieurs modes Raman présentent des changements d'intensité et/ou de fréquence avec la TS en accord avec l'étude IR de van Koningsbruggen et Miller [211] et sont reportés dans le tableau II.9). En se basant sur cette étude et les spectres Raman de composés similaires [212, 213], certains modes peuvent être identifiés. Comme évoqué précédemment, de manière générale, les vibrations entre 50 et 600 cm^{-1} peuvent être associées aux modes de vibration des liaisons métal-ligand Fe–N alors que celles au dessus de 600 cm^{-1} peuvent être plutôt considérées comme des modes de vibrations des ligands. De nombreux pics sont observés dans la partie basse fréquence du spectre. Il est possible d'identifier plusieurs marqueurs de la transition de spin (BS : 113, 308, 865, 1336, 1407 cm^{-1} ; HS : 102, 123, 267, 333, 780, 873, 1046, 1407 cm^{-1}) qui peuvent s'avérer important comme nous le verrons par la suite pour l'analyse des films de ce composé.

Dans la région des hautes fréquences, le mode de vibration à 795 cm^{-1} qui peut être attribué à un mode de déformation hors du plan τ -CH cyclique, perd en intensité en chauffant alors que le mode à 780 cm^{-1} augmente en intensité. Le mode à 865 cm^{-1} est assigné à une vibration γ -CH perpendiculaire au plan triazolyl et diminue en intensité alors que le pic à 873 cm^{-1} augmente en intensité. Le mode de déformation dans le plan à 1063 cm^{-1} δ -CH est observé à température ambiante mais disparaît après chauffage alors que le mode à 1048 cm^{-1} augmente en intensité. Pour finir le décalage de la fréquence de vibration dans le plan du cycle de 1420 à 1407 cm^{-1} est observé en chauffant.

Comme le montre la figure II.44 la spectroscopie Raman permet aussi de distinguer les deux solvatomorphes. La différence majeure est la présence d'un seul mode centré à 102 cm^{-1} et un double pic à 1504 cm^{-1} pour le composé hydraté. De plus, le spectre de la poudre et des cristaux sont similaires, mais avec quelques différences dans l'intensité des pics. Cela s'explique par le fait que la poudre du complexe est constituée de grains avec des orientations cristallines aléatoires alors que les cristaux ont une orientation cristalline préférentielle. De manière générale, cette étude montre qu'en désolvatant les cristaux hydratés les spectres Raman deviennent identiques à ceux de la poudre du complexe. Ce résultat est conforme avec une pulvérisation des cristaux induite par la perte de molécule d'eau formant une poudre polycristalline.

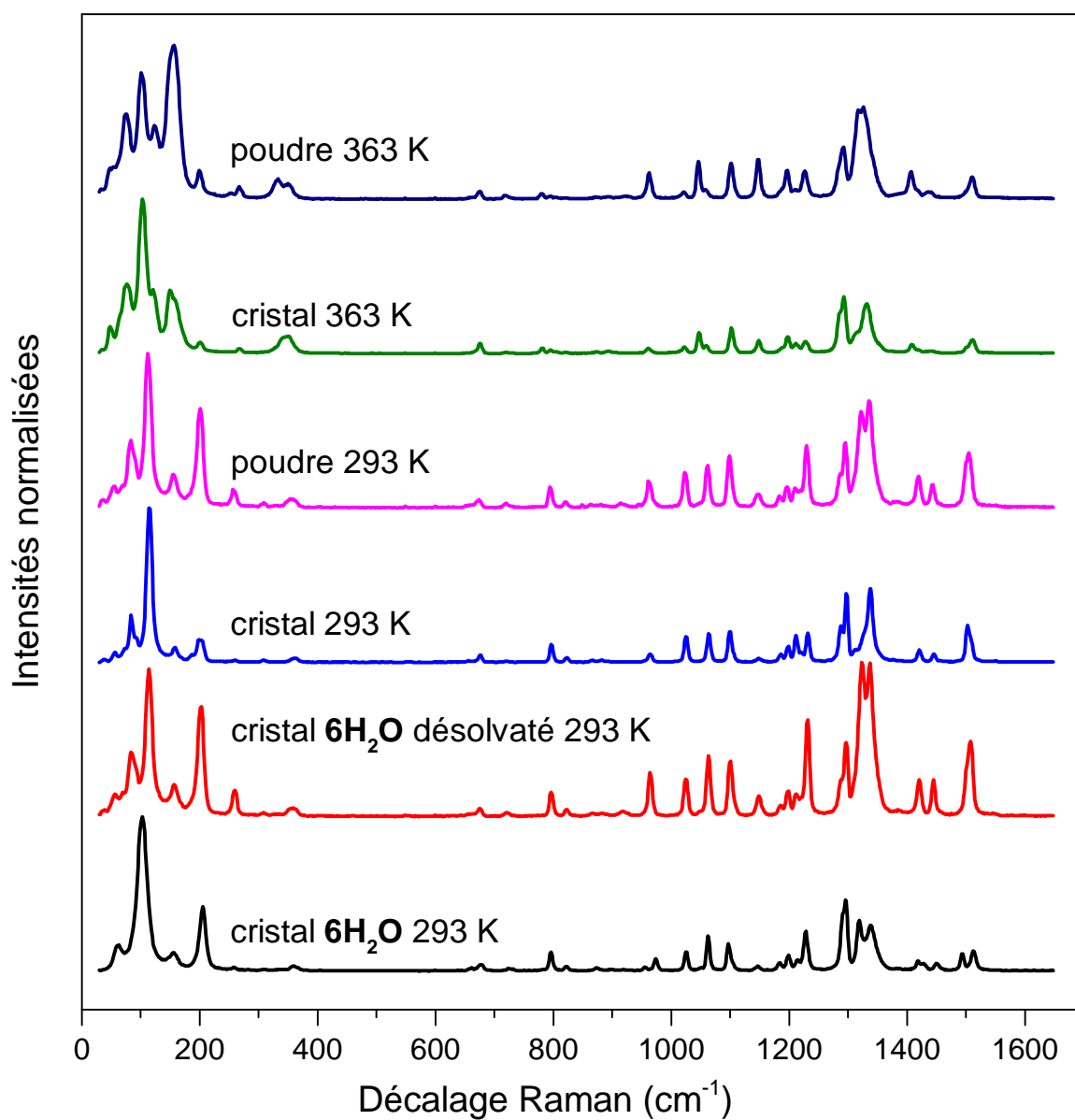


Figure II.44 – Spectres Raman du complexe sous forme de poudre, et des cristaux $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$, et $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Tableau II.9 – Tableau des modes de vibration Raman de la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans les deux états de spin à 293 K (BS) et 373 K (HS). Les modes de vibration en caractères gras sont ceux présentant une dépendance à la TS.

Décalage Raman (cm^{-1})	
BS	HS
54	52
83	75
113	102
	123
156	155
201	199
258	253
	267
308	
356	333
	349
673	675
720	719
	780
795	794
821	820
865	873
880	893
916	923
963	963
1024	1021
	1046
1062	1058
1099	1102
1148	1148
1197	1197
1211	1210
1230	1227
1296	1292
1323	1323
1336	
1420	1407
1445	1437
1505	1510
2494	2495
3091	3092
3105	3105
3127	3128

II.2.2.3 Propriétés de transition de spin

La figure II.45a montre la courbe de transition de spin représentant la variation de la susceptibilité magnétique molaire ($\chi_M T$) en fonction de la température pour la poudre du complexe. L'expérience a été conduite en cyclant l'échantillon entre 270 et 360 K avec une vitesse de 2 K min⁻¹. En bon accord avec l'analyse de diffraction RX poudre, les valeurs à basses et hautes températures respectivement de 0.14 et 3.0 cm³ mol⁻¹ K, sont cohérentes avec des états complètement BS et HS. Les températures de transition sont respectivement de $T_{1/2}^\downarrow = 332$ K et $T_{1/2}^\uparrow = 334$ K pour le refroidissement et le chauffage, avec une faible hystérèse d'environ 2 K. La transition de spin peut aussi être suivie par mesure de réflectivité optique qui peut être exploitée pour obtenir les courbes de transition de spin de la poudre mais aussi pour un cristal isolé. La figure II.45b montre la variation thermique de la réflectivité optique de la poudre. Les trois cycles en température enregistrés avec une vitesse de 2 K min⁻¹ montrent la reproductibilité et la stabilité de la TS et confirment les mesures magnétiques. L'hystérèse thermique a été confirmée par les mesures de transmission optique sur mono-cristaux ($\lambda = 543 \pm 22$ nm). La figure II.46 représente les cycles thermiques de la transmission optique d'un cristal effectués avec différentes vitesses de balayage allant de 0.1 à 1 K min⁻¹. Nous pouvons observer que la transition de spin est très abrupte et reproductible, avec une hystérèse thermique bien présente et n'étant pas dépendante de la vitesse de balayage. Les mesures pour la poudre et le cristal présentent des courbes d'allures légèrement différentes notamment le caractère extrêmement abrupt obtenu pour le cristal n'est pas observable avec la poudre. Cela s'explique probablement par l'inhomogénéité de la poudre avec une large distribution de tailles, de morphologies et la présence de défauts et/ou une distribution de température moins homogène.

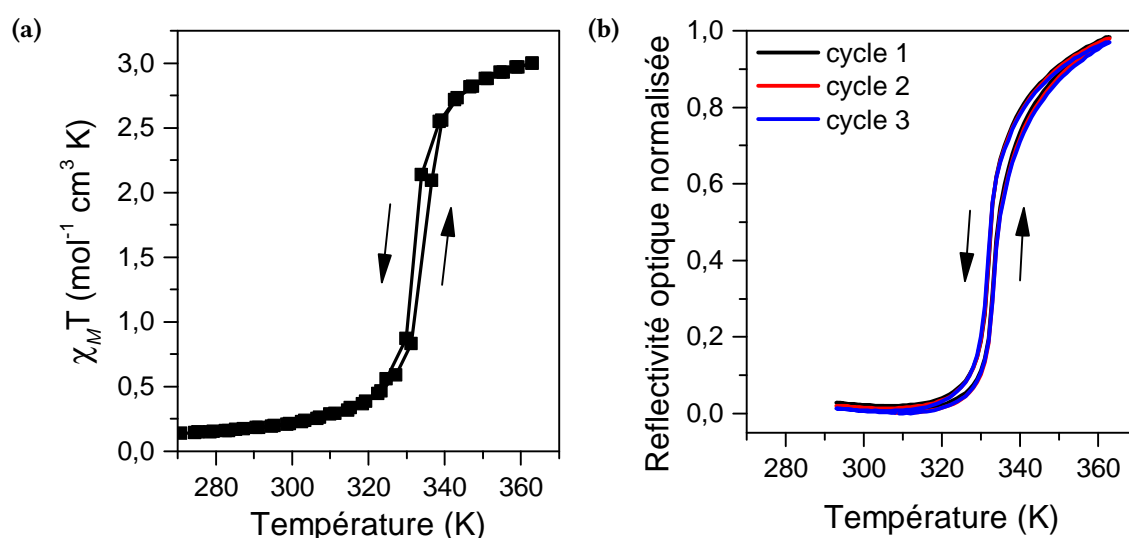


Figure II.45 – Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique molaire et b) de la réflectivité optique de la poudre du complexe [Fe(HB(tz)₃)₂].

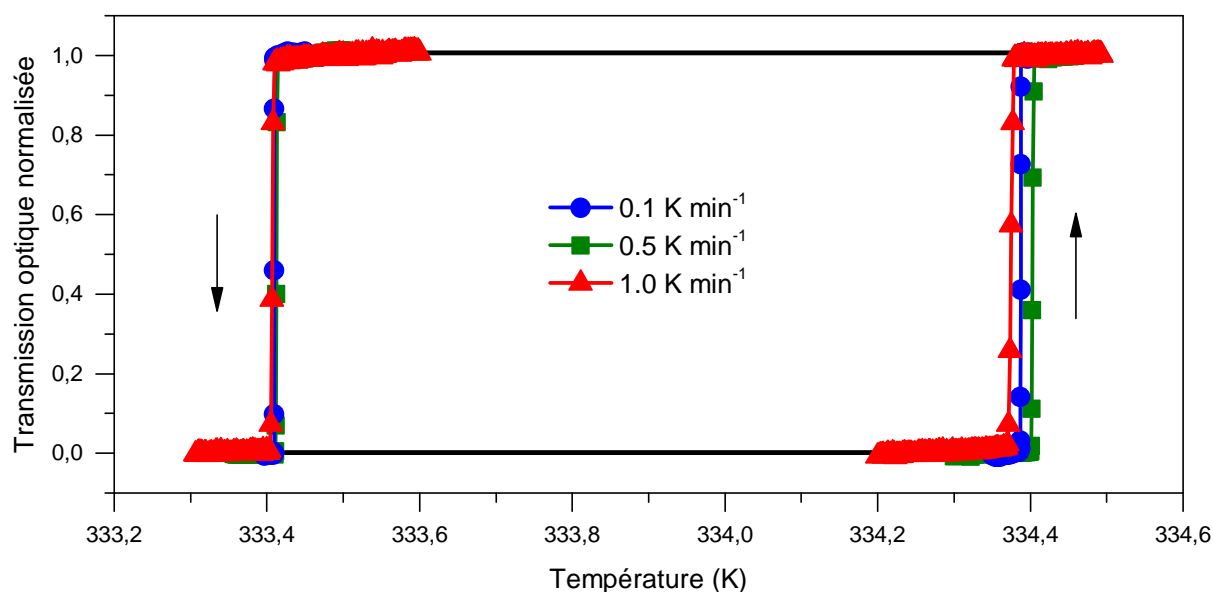


Figure II.46 – Mesure à température variable de la transmission optique d'un cristal de $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ avec des vitesses de balayage allant de 0.1 à 1 K min^{-1} .

Le thermogramme figure II.47 sur deux cycles thermiques de la poudre sur deux cycles thermiques obtenu par analyse différentielle calorimétrique enregistrée à 10 K min^{-1} permet d'observer la très bonne réversibilité de la transition de spin qui est associée à un pic exothermique à 330 K (refroidissement) et endothermique à 332 K (chauffage). A ce stade, il peut être remarqué qu'il y a des différences dans les températures de transition obtenues avec les différentes techniques (magnétique, optique, Raman, PXRD et DSC) mais cela est principalement dû aux différences de thermalisation en fonction des dispositifs expérimentaux. L'analyse DSC permet d'obtenir les grandeurs thermodynamiques associées à la TS pour ce complexe : $\Delta H = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta S = 48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ce changement d'entropie comprend une contribution électronique et une contribution vibrationnelle. En tenant compte de la multiplicité de spin [187], la partie vibrationnelle peut être estimée à $\Delta S_{\text{vib}} = 35 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ce qui est proche de la contribution attendue provenant seulement du changement de fréquence des liaisons métal-ligand [26], et qui suggère que le rôle des autres vibrations intra- et inter-moléculaires est faible dans ce composé.

La poudre de complexe a aussi été caractérisée par spectroscopie Mössbauer. La figure II.48 présente les spectres Mössbauer dans l'état BS (293 K) et HS (360 K). Dans l'état BS le spectre montre un unique doublet caractéristique de l'état BS avec $\Delta_{\text{eq}} = 0.132(7) \text{ mm s}^{-1}$ et $\delta = 0.452(2) \text{ mm s}^{-1}$. Après chauffage à 340 K, la statistique est moyenne à cause de la température plus importante (agitation thermique). Il y a présence de deux doublets, un premier doublet avec $\delta = 0.132(7) \text{ mm s}^{-1}$ représentant une fraction BS de 19 % et un deuxième doublet avec $\Delta_{\text{eq}} = 3.27(2) \text{ mm s}^{-1}$ et $\delta = 0.915(9) \text{ mm s}^{-1}$ correspondant à une fraction HS de 81 %.

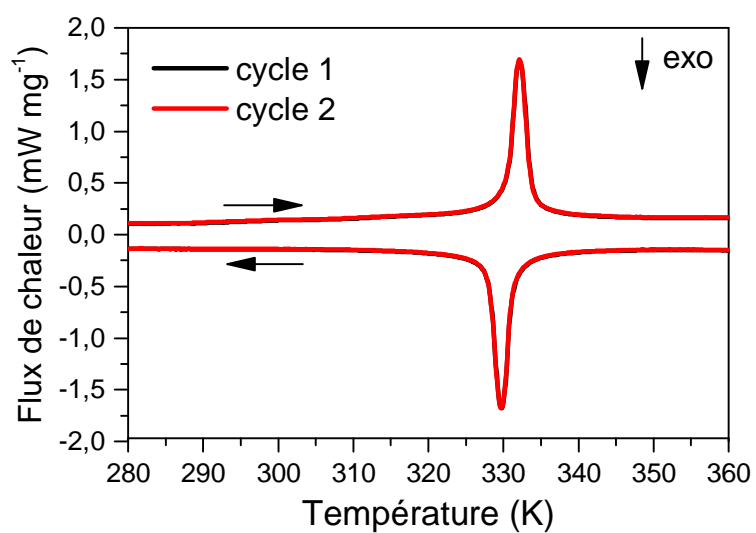


Figure II.47 – Analyse DSC de la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ enregistrée avec une vitesse de balayage de 10 K min^{-1} .

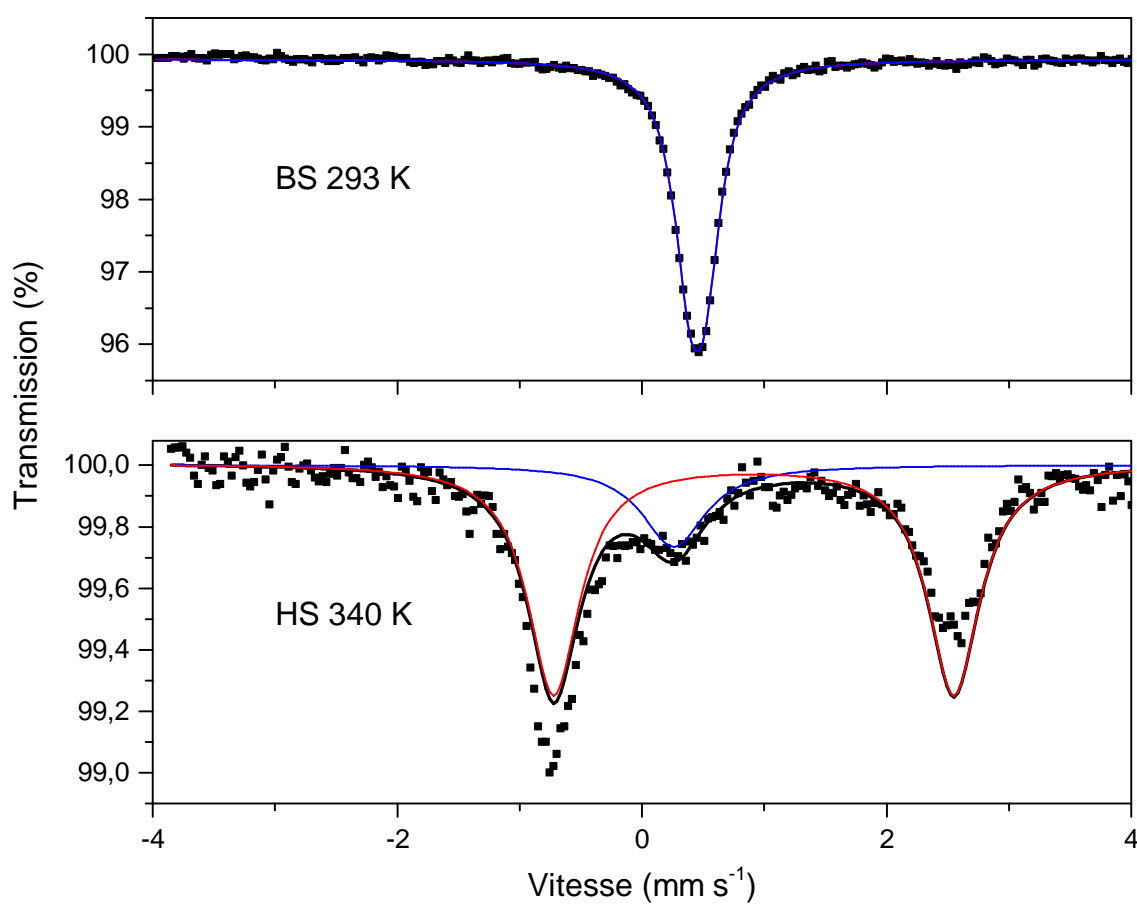


Figure II.48 – Spectres Mössbauer enregistrés à 293 K (BS) et 360 K (HS) pour la poudre du complexe.

Tableau II.10 – Tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer obtenus par ajustement des spectres. (Les valeurs soulignées ont été fixées.)

T / K	δ / mm s ⁻¹	Δ_{eq} / mm s ⁻¹	Aire / %
293 (BS)	0.452(2)	0.132(7)	100
350 (HS)	<u>0.26</u>	-	19
	0.915(9)	3.27(2)	81

Le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ sous forme de poudre a été caractérisé avec différentes techniques et présente une TS abrupte et reproductible avec $T_{1/2}^\downarrow = 332$ K, $T_{1/2}^\uparrow = 334$ K et une hystérèse ≈ 2 K. L'étude en transmission optique sur un monocristal du complexe a permis de démontrer que la TS est abrupte et ne présente pas de dépendance à la vitesse de balayage en température. Ce résultat original a motivé la réalisation d'une étude spatiotemporelle plus poussée (étude de la nucléation et de la croissance du phénomène de TS) pour sonder la dynamique de la transition de spin sur ces mono-cristaux.

II.2.3 Étude par microscopie optique des mono-cristaux

Les phénomènes de nucléation et croissance de phase (étude spatiotemporelle) des matériaux à transition de phase peuvent servir à interpréter le phénomène de la TS car ils sont directement liés aux changements de leurs propriétés physiques et aux interactions élastiques.[41] Dans le domaine des complexes à TS, des études par différents stimuli ont permis de démontrer la présence d'une phase de nucléation qui est une propriété commune aux différents mono-cristaux à TS. Cette dernière est suivie d'un mécanisme de séparation de phase (Interface, front) avec la présence d'un front délimitant les domaines accompagnant la TS avec une faible vitesse de propagation, de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{m s}^{-1}$. [214, 215] De plus, le rôle des défauts et des contraintes sur le comportement spatiotemporel a aussi été mis en évidence et fait de la TS dans les mono-cristaux un processus très "cristal-dépendant". [215] Dans ce contexte nous avons mené une étude spatiotemporelle sur les mono-cristaux du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ pour étudier la dynamique de la TS. Il est à noter que ces mesures ont été favorisées par la très grande stabilité des cristaux tout au long des différents cycles thermiques. Cette étude spatiotemporelle a été effectuée en collaboration avec Karl Ridier.

La figure II.49 montre des images de microscopie optique en transmission enregistrées sur un cristal de taille $90 \times 60 \times 35 \mu\text{m}^3$, à une longueur d'onde de 543 ± 22 nm correspondant à la gamme de longueur d'onde affectée par la TS en fonction du temps. La transition de spin dans le cristal étant rapide, de l'ordre de la dizaine de ms, les mesures sont réalisées à température fixe. À $t = 0$ s le cristal est dans l'état BS et à $t = 0.19$ s, il est possible d'observer un point de nucléation au centre gauche du cristal. Par la suite le front BS→HS se propage dans les deux directions verticales. Pour le refroidissement, le comportement du cristal est différent avec

un point de nucléation en haut du cristal et un front HS→BS se propageant du haut vers le bas. Une hypothèse pour expliquer cette différence revient à considérer que le système tente de minimiser son énergie élastique causée par le désaccord de maille entre les deux phases HS-BS coexistantes pendant la transition de spin.[216]. La figure II.46 discutée précédemment montre la courbe de réflectivité en fonction de la température associée aux images de la figure (II.49). Cette dernière est reproductible et montre une transition de spin du premier ordre avec une haute stabilité de la boucle d'hystérèse d'environ 0.8 K qui ne dépend pas de la vitesse de balayage en température (entre 0.1 et 5 K min⁻¹). Ainsi indépendamment de la vitesse de balayage la transition de spin s'effectue en $\delta t_{BS \rightarrow HS} = 0.15$ s $\delta t_{HS \rightarrow BS} = 0.25$ s.

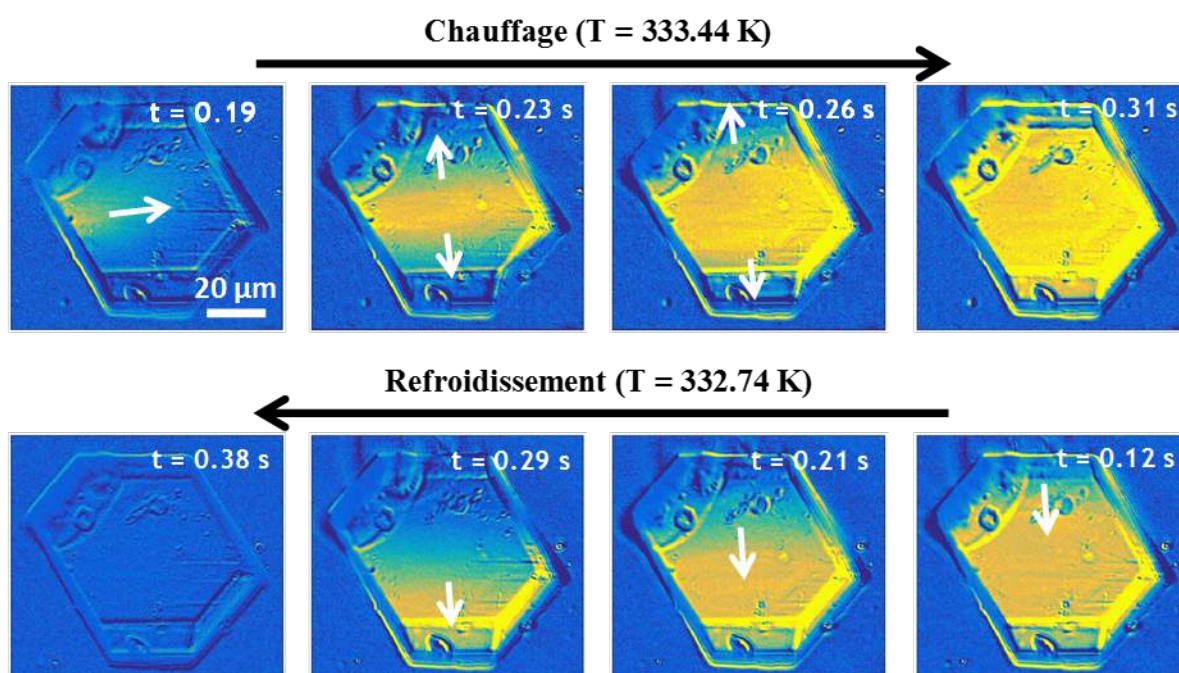


Figure II.49 – Images de microscopie optique en transmission enregistrées à une longueur d'onde de 543 ± 22 nm au cours du chauffage et du refroidissement, la couleur bleue (jaune) correspond au cristal dans l'état BS et (HS).

À la vue de la transition de spin abrupte dans ce cristal, il est intéressant d'étudier la cinétique de la TS. La figure II.50 représente la position de l'interface HS-BS par rapport à l'axe vertical du cristal en fonction du temps pendant le chauffage et le refroidissement. Une des caractéristiques particulières de ces cristaux est la vitesse de propagation de l'interface HS-BS jusqu'à 500 $\mu\text{m s}^{-1}$ qui est parmi les plus rapides observées dans la littérature pour des cristaux à TS (figure II.50). Ce résultat démontre que la cinétique de TS peut être rapide de manière intrinsèque dans les complexes à TS. Dans le cas présent, l'absence de défaut mais aussi la structure des cristaux qui génère une importante coopérativité (discutée dans la partie

suivante) pourraient expliquer cette vitesse plus élevée .

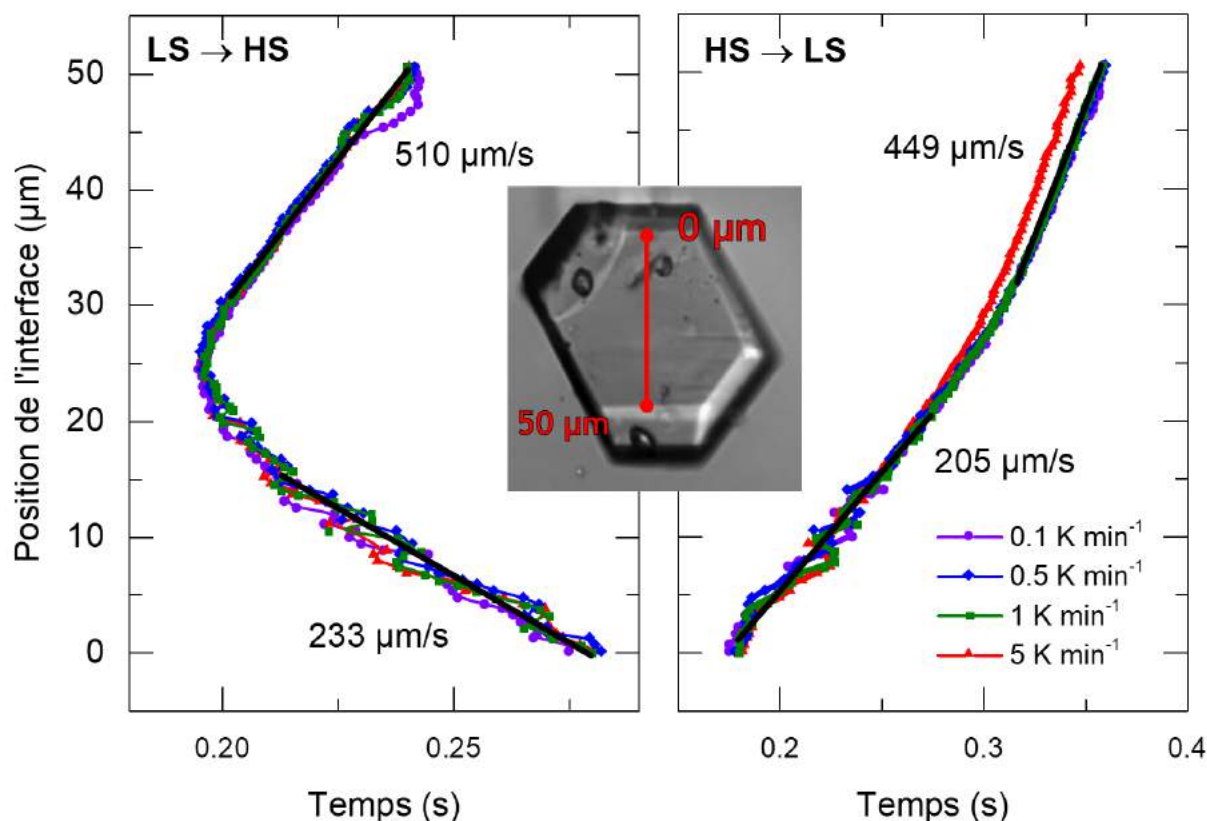


Figure II.50 – Evolution de la position de l'interface HS-BS en fonction du temps par rapport à l'axe vertical indiqué en rouge sur le cristal pour différentes vitesses de balayage en température.

II.2.4 Relation structure/propriété

D'un point de vue structural ce complexe présente un réseau 3D de liaisons hydrogène en corrélation avec un empilement cristallin de molécules dense. Cela pourrait expliquer la présence d'interactions élastiques fortes dans ce composé. Ce réseau est caractérisé par de nombreux contacts hydrogène entre chaque molécule de complexe avec 14 molécules voisines. Une comparaison peut être faite avec le dérivé $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ qui présente deux polymorphes avec différentes propriétés de transition. Le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ ne présente pas de liaison hydrogène à cause de l'absence d'atome d'azote exocyclique remplacé par un CH. En effet une transition de spin graduelle est observée pour le polymorphe monoclinique bien que l'empilement cristallin soit plus dense avec une plus courte distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$. Il a aussi été démontré, que lors du premier chauffage, ce complexe subit une transition de phase structurale passant d'une structure tétragonale BS vers une forme monoclinique HS thermodynamiquement stable. [131] Par ailleurs, des polymorphes du complexe $[\text{Fe}\{(\text{p-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{3-Mepz})_3\}_2]$ présentent différents types de transition : abrupte, graduelle ou pas de TS.[217] Dans ces cas, le nombre et la force

des interactions C–H $\cdots\pi$ et C–H \cdots I peuvent être corrélés avec ces différentes propriétés de transition de spin.

Pour analyser la coopérativité dans de tels composés à l'état solide Slichter et Drickamer [29] ont proposé l'expression thermodynamique suivante :

$$T(n_{\text{HS}}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{\text{HS}})}{\Delta S + R \ln \left(\frac{1-n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}} \right)} \quad (\text{II.2})$$

Cette equation permet de décrire dans la plupart des cas la variation expérimentale de la fraction HS $n_{\text{HS}}(T,P)$ en utilisant des paramètres mesurables expérimentalement comme ΔH , ΔS et ΔV . En particulier, elle permet de reproduire les différentes pentes des courbes de transition et la présence d'une hystérèse. Avec cette approche, l'origine physique de la constante d'interaction Γ reste inconnue mais peut être considérée comme un terme non linéaire décrivant les interactions entre les molécules à l'état solide. Comme attendu, en considérant la température de transition du complexe, l'ajustement de l'équation avec les données issues des mesures magnétiques (n_{HS}) et calorimétriques donne une valeur relativement élevée de $\Gamma = 5700 \pm 500 \text{ J mol}^{-1}$ pour ce complexe (voir figure II.51). En effet, cette valeur est comparable avec celles obtenues pour des réseaux de coordination hautement coopératifs comme pour $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (6250 J mol^{-1}) [218] et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4]$ (11060 J mol^{-1}) [219] qui présentent tous deux une TS avec de larges hystérèses dans la même gamme de température.

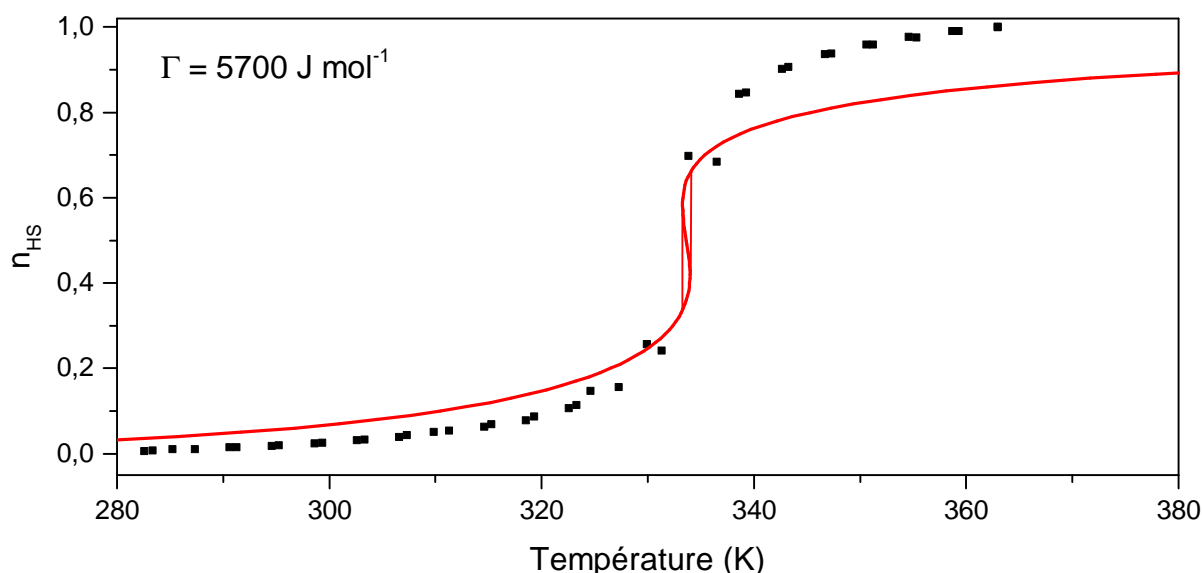


Figure II.51 – Représentation de la fraction haut spin n_{HS} en fonction de la température. Les points noirs correspondent à la mesure magnétique et la courbe rouge a été déterminée avec le modèle de Slichter-Drickammer avec les valeurs expérimentales $\Delta H = 16000 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = 48 \text{ J mol}^{-1}$.

Comme évoqué précédemment, l'origine du paramètre d'interaction Γ et sa dépendance sur les propriétés du réseau cristallin ont été analysées par Spiering [28] en utilisant la théorie

élastique de Eshelby [220] et décrit les interactions entre les molécules comme une conséquence du désaccord de maille entre les molécules dans des états HS et BS. Dans une première approximation, Γ peut être considéré comme proportionnel au module de bulk (K) qui représente l'incompressibilité d'un matériau et au changement de volume relatif associé à la TS.[28] Dans notre cas $\Delta V/V$ (4.6 %) a été déterminé par la diffraction X sur poudre et est dans la gamme supérieure pour des complexes à TS moléculaire. La valeur de K peut être estimée par la mesure de la température de Debye qui peut être obtenue par les données Mössbauer en représentant le logarithme de l'aire du spectre Mössbauer en fonction de la température en suivant la méthode de la référence [221] (figure II.52). Le fit de la courbe obtenue donne $\theta_D^{LS} = 198$ K. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue habituellement pour un complexe à TS moléculaire,[169] en particulier pour les analogues bispyrazolylBorate $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, ($\theta_D^{LS} = 146$ K) (déterminée précédemment) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ ($\theta_D^{LS} = 136$ K).[222]

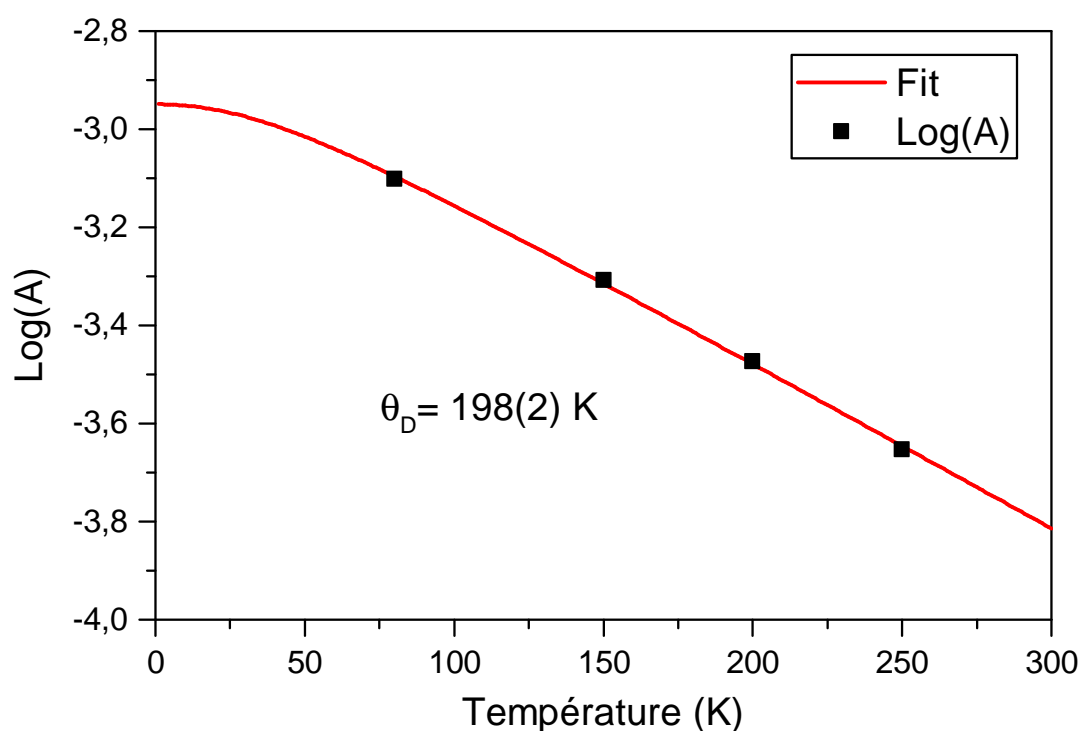


Figure II.52 – Logarithme de l'aire du spectre Mössbauer de la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans l'état BS en fonction de la température.

II.2.5 Élaboration de films minces et propriétés de transition de spin

II.2.5.1 Films minces

Dans la partie précédente, l'étude menée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ a révélé des propriétés de transition de spin altérées dans les films minces sublimés avec notamment une perte de la coopérativité. Le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ sous forme de poudre présente une

TS abrupte reproductible au dessus de la température ambiante. Obtenir ces propriétés de TS dans des films représenterait une amélioration significative. Les résultats de cet étude sur les films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ sont issues d'une collaboration avec Victoria Shalabaeva.

Pour réaliser ces films, la poudre du complexe purifié par sublimation est évaporée à 250°C sous un vide de 10^{-7} mbar avec une vitesse de 0.03 \AA s^{-1} . Les films ont été déposés sur des substrats de silice fondue pour suivre la variation thermique de la TS par mesure d'absorbance. L'analyse AFM figure II.53 montre que le film formé est continu mais avec un aspect hétérogène. Par exemple, la caractérisation d'un film de 1 cm^2 de surface et 75 nm d'épaisseur présente des zones hétérogènes avec des rugosités allant de 0.5 à 5 nm , ce qui représente un inconvénient.

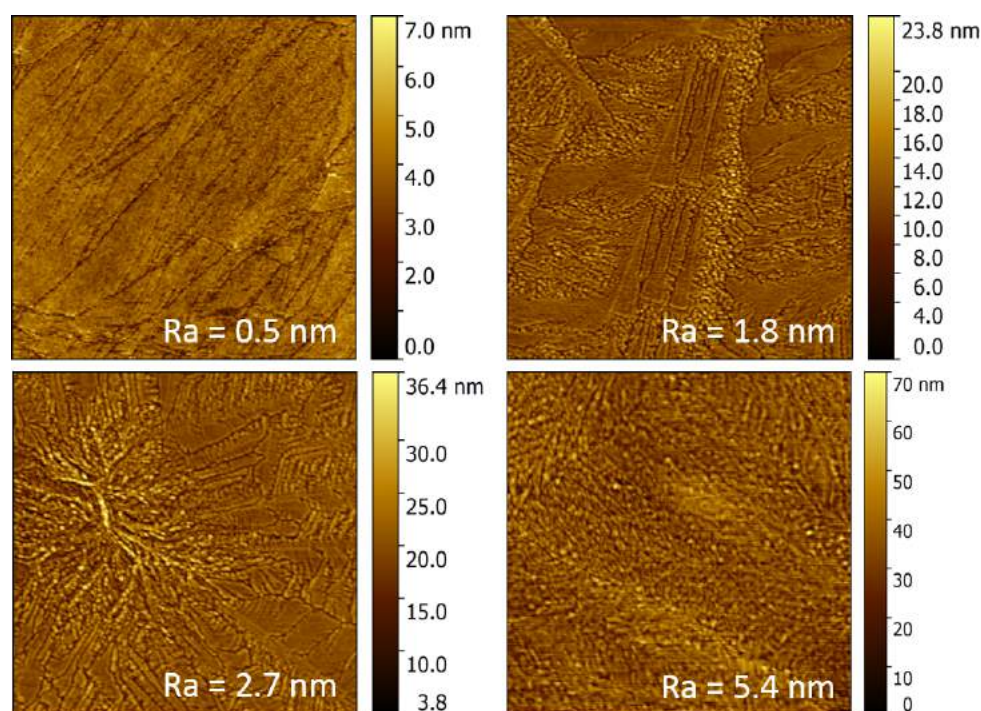


Figure II.53 – Topographes AFM mesurés juste après la sublimation du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (différentes zones).

La transition de spin dans ces films a été mesurée par spectroscopie UV. Nous avons pu observer que le film est transparent dans le visible indépendamment de la température alors qu'il présentent un changement d'absorbance prononcé associé à la TS dans l'UV. La figure II.54a présente l'absorbance dans l'UV à 317 nm pour un film de 75 nm d'épaisseur pour 4 cycles thermiques successifs entre 290 et 380 K . La TS mesurée est abrupte à 337 K similaire à celle obtenue pour la poudre du complexe. Cependant, contrairement à la poudre, la TS dans le film est très peu stable : les valeurs d'absorbance et l'allure des courbes de transition varient en fonction des cycles en température. Pour pouvoir découvrir l'origine de ce manque de stabilité, les films ont été par la suite caractérisés par diffraction des rayons X (II.54b). Le diffractogramme du dépôt juste après déposition ne montre pas de pic de diffraction ce qui prouve que les films fraîchement préparés sont amorphes. D'autre part, en prolongeant la durée d'exposition du

film à l'air ambiant, des pics apparaissent sur le diffractogramme et le film évolue vers une forme plus cristalline. La nature amorphe des films peut éventuellement expliquer la transition de spin incomplète dans le film fraîchement préparé, alors que les changements structuraux observés après une exposition prolongée à l'air peuvent expliquer l'évolution des propriétés de transition de spin après les cycles thermiques et dans le temps.

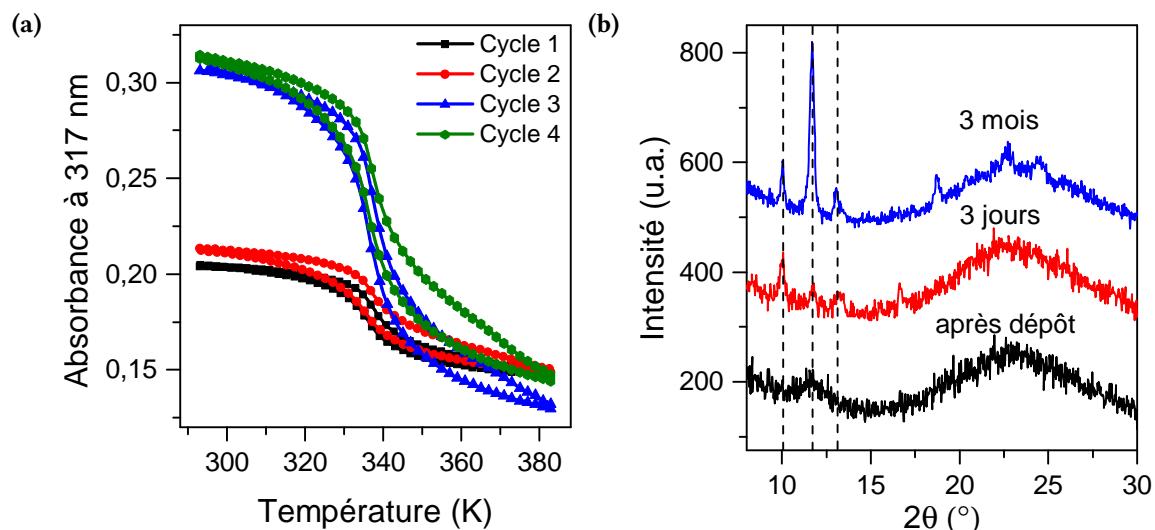


Figure II.54 – a) Mesure de l'absorbance à 317 nm en fonction de la température d'un film de 75 nm d'épaisseur fraîchement préparé. b) Evolution du diffractogramme d'un film de 80 nm d'épaisseur pour différentes durées d'exposition à l'air.

Pour pouvoir obtenir un film stable avec une TS reproductible, nous avons tenté de développer une méthode pour convertir les films amorphes dans une forme cristalline. Dans ce but, les techniques les plus utilisées sont généralement le recuit thermique et la cristallisation induite par vapeur de solvant. Les conditions de recuits thermiques n'ont pas eu le succès escompté alors que la recristallisation lente des films au contact de l'air saturé en vapeur d'eau s'est révélée plus efficace. En effet, l'exposition d'un film de 150 nm d'épaisseur fraîchement préparé à un air avec environ 75-80% d'humidité suivi d'un chauffage à 313 K, a provoqué une cristallisation rapide et efficace du film. Ce processus a été suivi *in-situ* par AFM et spectroscopie Raman.[223] L'image AFM figure II.55 a) montre un film fraîchement évaporé qui présente une très faible rugosité (0.45 nm). Ce film a par la suite été exposé à un air humide avec 80% d'humidité (expérience *in-situ* dans l'AFM). La figure II.55b) montre la topographie du film après le traitement. Il est possible d'observer la présence de grain avec une rugosité moyenne plus importante (6 nm). Cette étude a également montré que l'exposition à l'humidité doit être effectuée consécutivement à la sublimation pour être effective comme le montre les images figure II.55c)d). Avec cette technique de recristallisation, des films homogènes stables à l'air avec des épaisseurs allant de 10 à 200 nm (voir Annexe B.3), et des rugosités de 1-3 nm ont pu être obtenues (voir figure II.56). Il est à noter également que les films d'une épaisseur en dessous de 20 nm ne sont pas systématiquement continus et présentent des grains.

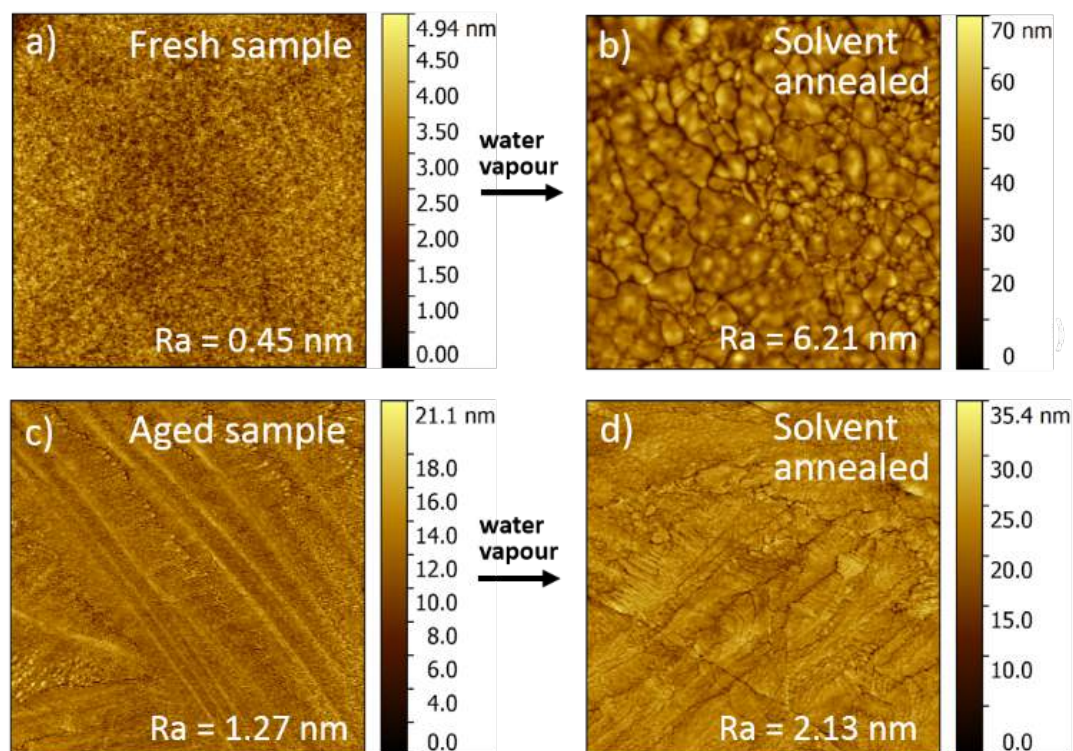


Figure II.55 – Image AFM de la cristallisation d'un film de 150 nm. Topographie AFM d'un film frais (a) et après (b) exposition à l'humidité. (c-d) Effet d'un traitement identique sur un film stocké au préalable à l'air ambiant pendant 1.5 h.

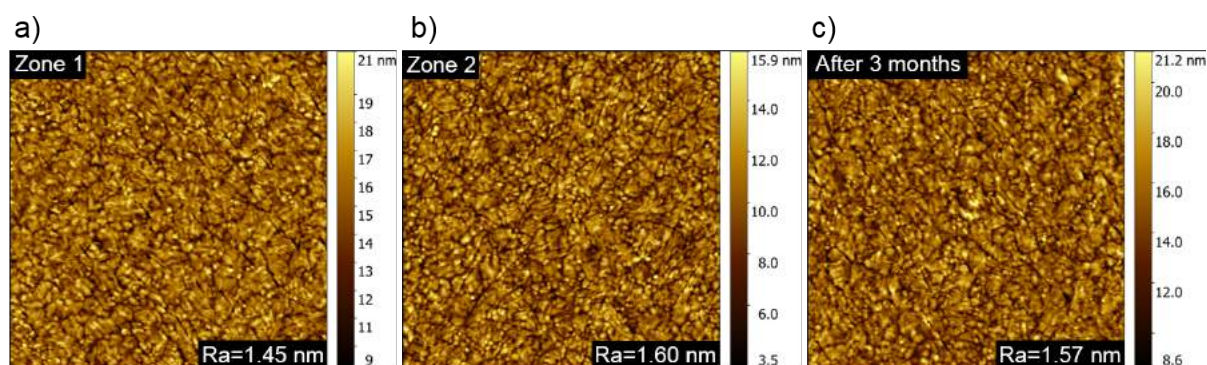


Figure II.56 – Image AFM d'un film de 90 nm d'épaisseur à deux différents endroits (a-b) et après 3 mois de stockage à l'air ambiant (c).

La transformation des couches minces amorphes en forme cristalline a aussi été observée par spectroscopie Raman. La figure II.57a représente les spectres d'un film avant, pendant et après le traitement et présente trois différentes empreintes spectrales. Un premier spectre correspond au film amorphe fraîchement déposé, un deuxième suite à l'exposition aux vapeurs d'eau et un troisième après chauffage à 313 K. Cette dernière empreinte est proche du spectre de la poudre du complexe et est presque identique aux spectres Raman des mono-cristaux de ce complexe (figure II.44). Cela indique que le film du complexe pourrait être orienté. Pour étudier ce phénomène, la diffraction des rayons X a été utilisée. La figure II.57b montre le diffractogramme du film cristallin après traitement pour différentes épaisseurs qui consiste en un pic unique à $2\theta = 10.02^\circ$ indiquant la présence d'une orientation cristalline préférentielle. Ce diffractogramme peut ainsi être comparé avec celui de la poudre du complexe (figure II.42) qui présente un pic à 10.11° correspondant à la réflexion (002). Avec ces données de diffraction sur mono-cristaux, il est donc possible de conclure que les domaines cristallins du film croissent selon l'axe c orthorhombique qui est normal à la surface du substrat.

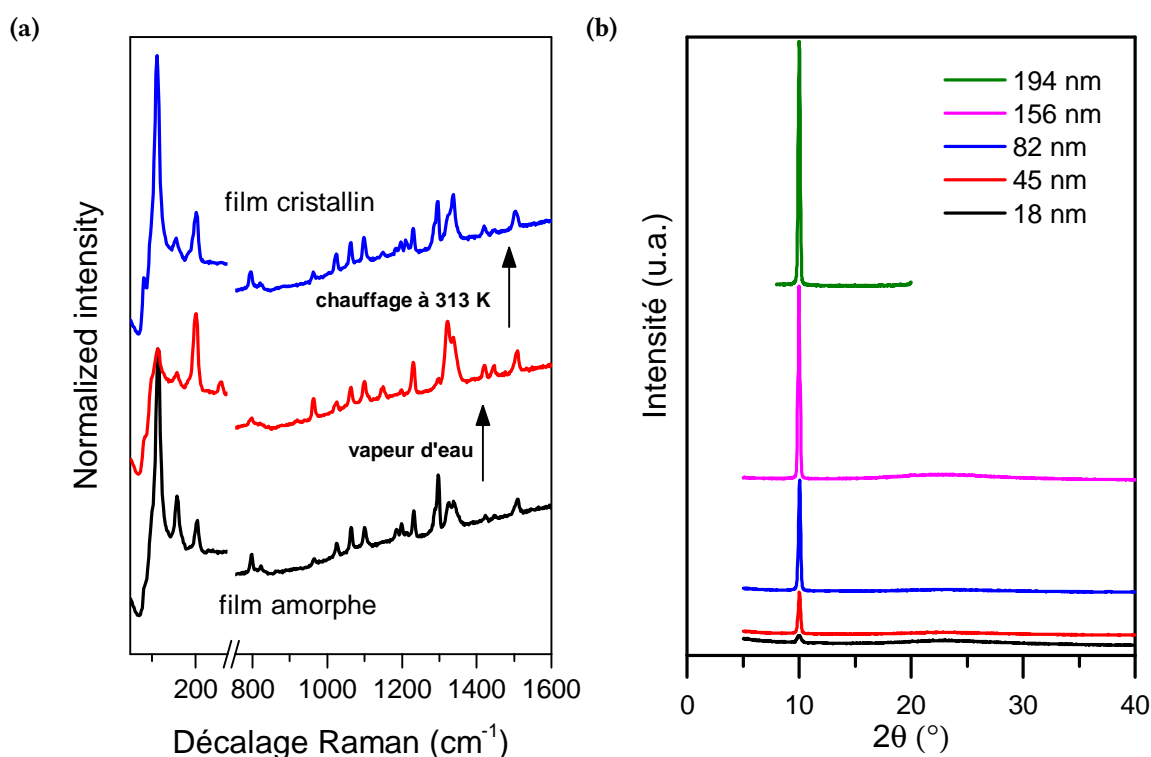


Figure II.57 – a) Spectres Raman d'un film de 138 nm d'épaisseur : après déposition, après exposition aux vapeurs d'eau et après chauffage à 313 K. (b) Diffractogrammes du film cristallin enregistrés après le traitement pour différentes épaisseurs.

II.2.5.2 Propriétés de transition de spin des films minces

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés de transition de spin des films recristallisés. Pour suivre la transition de spin de manière quantitative, des mesures d'absorbance

au cours de quatre cycles thermiques entre 293 K et 393 K et une vitesse de 1 K min^{-1} ont été effectuées. La figure II.58a montre le spectre d'absorbance d'un film cristallin de 90 nm d'épaisseur à différentes températures dans la région UV. La courbe de l'absorbance à 317 nm en fonction de la température présente une TS abrupte à 338 K avec une petite hystérèse très similaire à celle de la poudre. La température de transition du premier chauffage est légèrement plus élevée ($T_{1/2} \uparrow = 340 \text{ K}$) par rapport aux cycles successifs, ce qui s'explique par un effet de "run-in". Cependant après ce premier chauffage, les températures de transition deviennent parfaitement reproductibles ($T_{1/2}^{\uparrow} = 338 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 337 \text{ K}$) avec une faible hystérèse de $\approx 0.5 \text{ K}$. Ces caractéristiques ont été observées pour d'autres films de 90 nm d'épaisseur mais aussi pour d'autres épaisseurs.

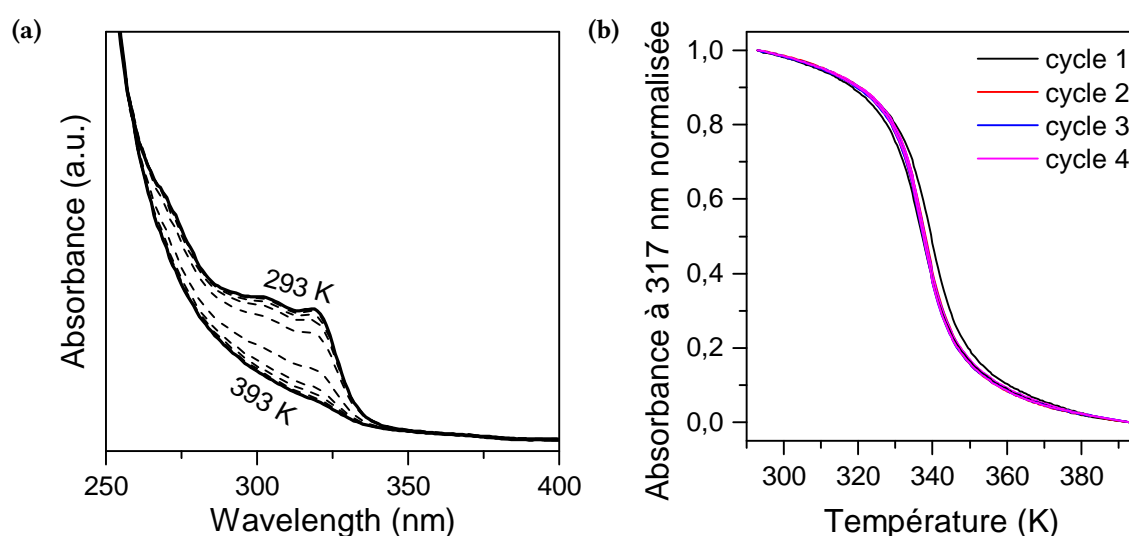


Figure II.58 – a) Spectre d'absorbance d'un film cristallin de 90 nm pour différentes températures lors du chauffage. b) Dépendance en température de l'absorbance à 317 nm pour 4 cycles en température consécutifs enregistrés à 1 K min^{-1} .

Les spectres Raman du film peuvent être comparés à ceux poudre figure II.59 pour déterminer l'état de spin dans le film de 194 nm d'épaisseur. Les spectres Raman présentent des changements caractéristiques d'intensités et de fréquences. En particulier, les marqueurs de la transition de spin sont : pour l'état BS à 1420 et 113 cm^{-1} et HS à 1407 , 1046 , 123 et 102 cm^{-1} . Le spectre Raman permet l'observation d'une coexistence des états BS et HS à 338 K .

Nous avons démontré que les films du complexe fraîchement sublimés sont amorphes et présentent des propriétés de TS peu reproductibles. Il a été possible d'obtenir des films cristallins en exposant les films fraîchement déposés à un air humide à 80% . Ces films sont orientés selon l'axe cristallographique c et ont des propriétés de transition de spin reproductibles. Contrairement aux films de complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, les films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ conservent le caractère abrupte de la TS proche de la température ambiante. Par conséquent, l'intégration de ces films dans les dispositifs de types jonctions électriques ou MEMS est très prometteuse.

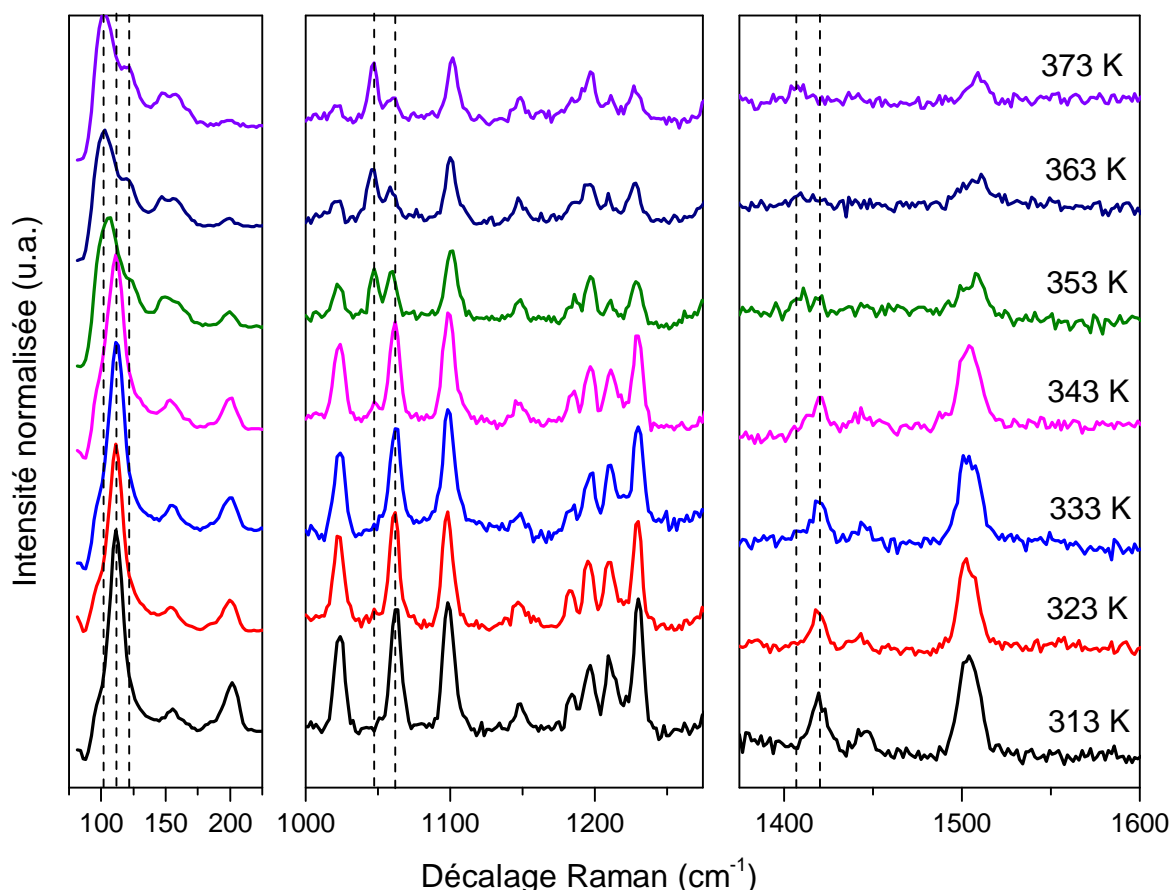


Figure II.59 – Spectres Raman d'un film de 194 nm d'épaisseur enregistrés à différentes températures lors du chauffage.

II.2.6 Intégration et mise en applications

II.2.6.1 Jonctions électriques bistables

Comme il a été démontré précédemment pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, l'utilisation de ce type de jonction à large surface s'est révélée être une approche robuste pour étudier les propriétés de transport de charge influencées par le phénomène de la transition de spin et sonder les mécanismes de conduction mis en jeux. Nous avons vu que l'utilisation de l'effet LIESST est indispensable pour étudier l'effet de la TS sur cette jonction à cause de sa transition de spin thermo-induite graduelle. Il est nécessaire de démontrer que la fabrication de jonction à large surface est une approche versatile et universelle en terme d'application avec différents complexes à TS. Pour ces raisons, l'utilisation dans ce type de jonction de films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ présentant une TS abrupte proche de la température ambiante représente une amélioration significative. Par ailleurs, la possibilité de moduler le courant en exploitant l'activation thermique proche de la température ambiante pourrait aussi être bénéfique. Ces travaux sont issus d'une collaboration avec Victoria Shalabaeva, Karl Ridier, et Isabelle Séguy (LAAS).

a) Élaboration des jonctions

La jonction a été fabriquée de manière similaire à celle du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, la seule différence étant l'ajout d'une étape de traitement du film par exposition à l'air humide à 80 % après la sublimation du complexe sur l'ITO. La figure II.60 regroupe des images MEB d'une coupe de jonctions de différentes épaisseurs nominales 10, 30, 100 et 200 nm et mesurées respectivement à 14, 32, 96 et 206 nm. Tout comme les jonctions du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ on constate que le dépôt est homogène avec un bon contrôle de l'épaisseur et l'absence de trou.

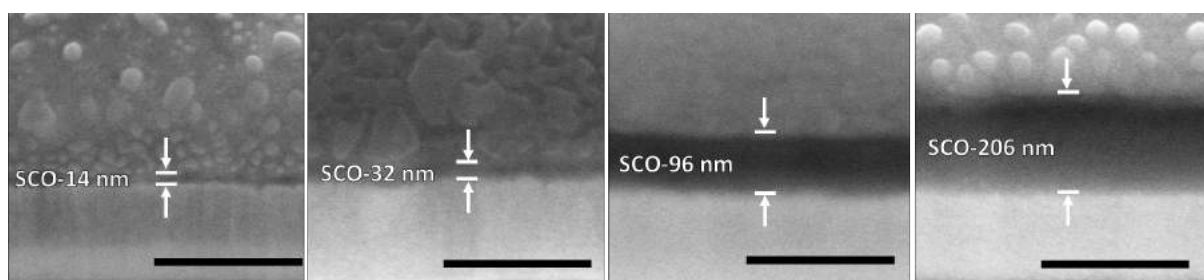


Figure II.60 – Image de microscopie électronique à balayage de la coupe des jonctions avec des épaisseurs de complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ de 14, 32, 96 et 206 nm.

b) Mesures électriques

La figure II.61 regroupe les mesures électriques de la jonction de 10 nm d'épaisseur. La courbe I-V de la jonction de 10 nm d'épaisseur figure II.61a présente un mécanisme de conduction de type tunnel caractérisée par la très faible dépendance en température et le centre de symétrie à 0 V.

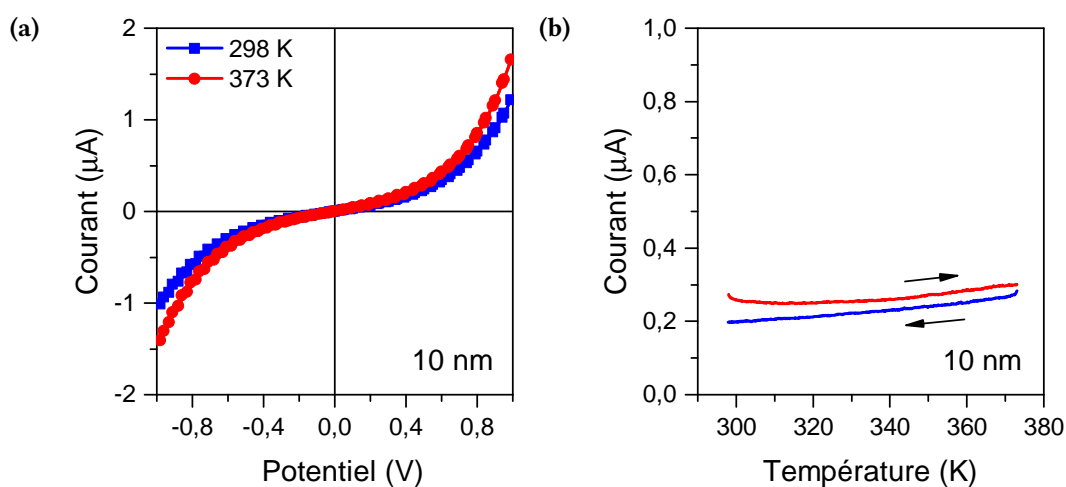


Figure II.61 – Jonction de 10 nm. (a) Courbe I-V enregistrée à 298 et 373 K, b) Variation du courant en fonction de la température enregistrée avec une vitesse de balayage de 5 K min^{-1} et une tension appliquée de 0.5 V.

Les courbes de dépendance du courant en fonction de la température sont également présentées sur la figure II.61b. Pour une tension appliquée de 0.5 V, il semblerait que le courant ne soit pas affecté par le phénomène de la TS. Cependant, il est difficile d'être affirmatif et plusieurs hypothèses sont possibles à savoir :

- La couche de 10 nm ne présente pas de TS dans la jonction.
- La faible activation thermique dans la jonction compense la variation du courant induit par la TS.

La jonction de 30 nm semble présenter également un mécanisme de conduction de type tunnel (figure II.62a) et l'écart entre les courbes aux deux températures (298 K et 373 K) proviendrait plutôt dans notre cas d'un vieillissement de la jonction. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ce résultat. Sur la courbe I-T figure II.62b, le courant diminue d'environ 10% à 335 K ce qui est cohérent avec la transition de spin. Cependant, la variation absolue du courant est faible avec le même ordre de grandeur que le bruit. La diminution du courant est en accord avec les résultats obtenus avec les jonctions du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$.

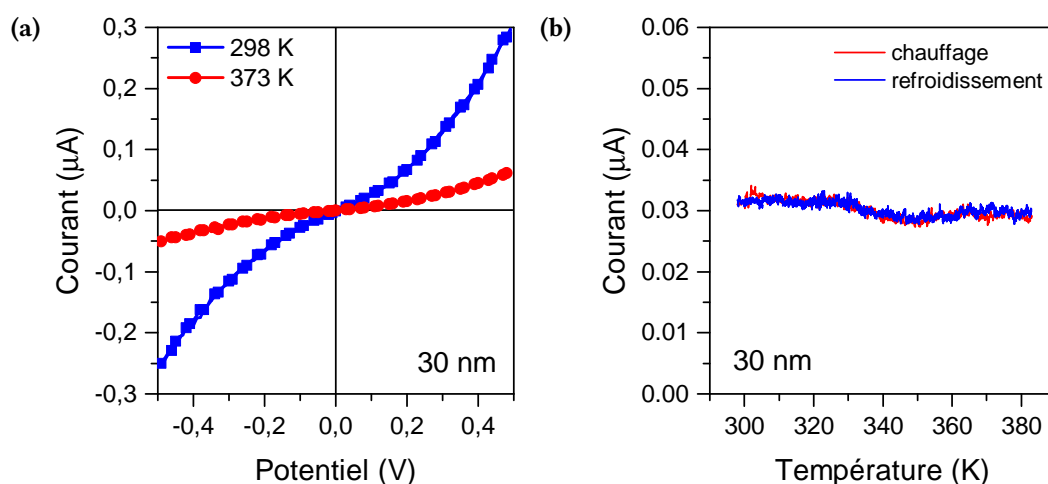


Figure II.62 – Jonction de 30 nm. (a) Courbe I-V enregistrée à 298 et 373 K, b) Variation du courant en fonction de la température enregistrée avec une vitesse de balayage de 5 K min⁻¹ et une tension appliquée de 0.3 V.

La figure II.63 présente les caractérisations électriques des jonctions de 100 et 200 nm. Comme attendu, par analogie avec les jonctions du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, les épaisseurs de jonction plus élevées montrent des propriétés différentes de transport de charge avec un mécanisme de conduction de type diode. En effet, la courbe I-V est activée thermiquement et ne laisse passer le courant que dans le sens positif (c'est à dire avec l'Al jouant le rôle de cathode). Les courbes de dépendance du courant en fonction de la température figure II.63b-II.63d montrent que la conductance de la jonction est thermiquement activée entre 300 et 320 K : l'augmentation de la température augmente le courant dans la jonction.

De la même façon, il est possible d'observer de manière réversible une diminution significative du courant centrée de 334 K, qui correspond bien à la température de transition du

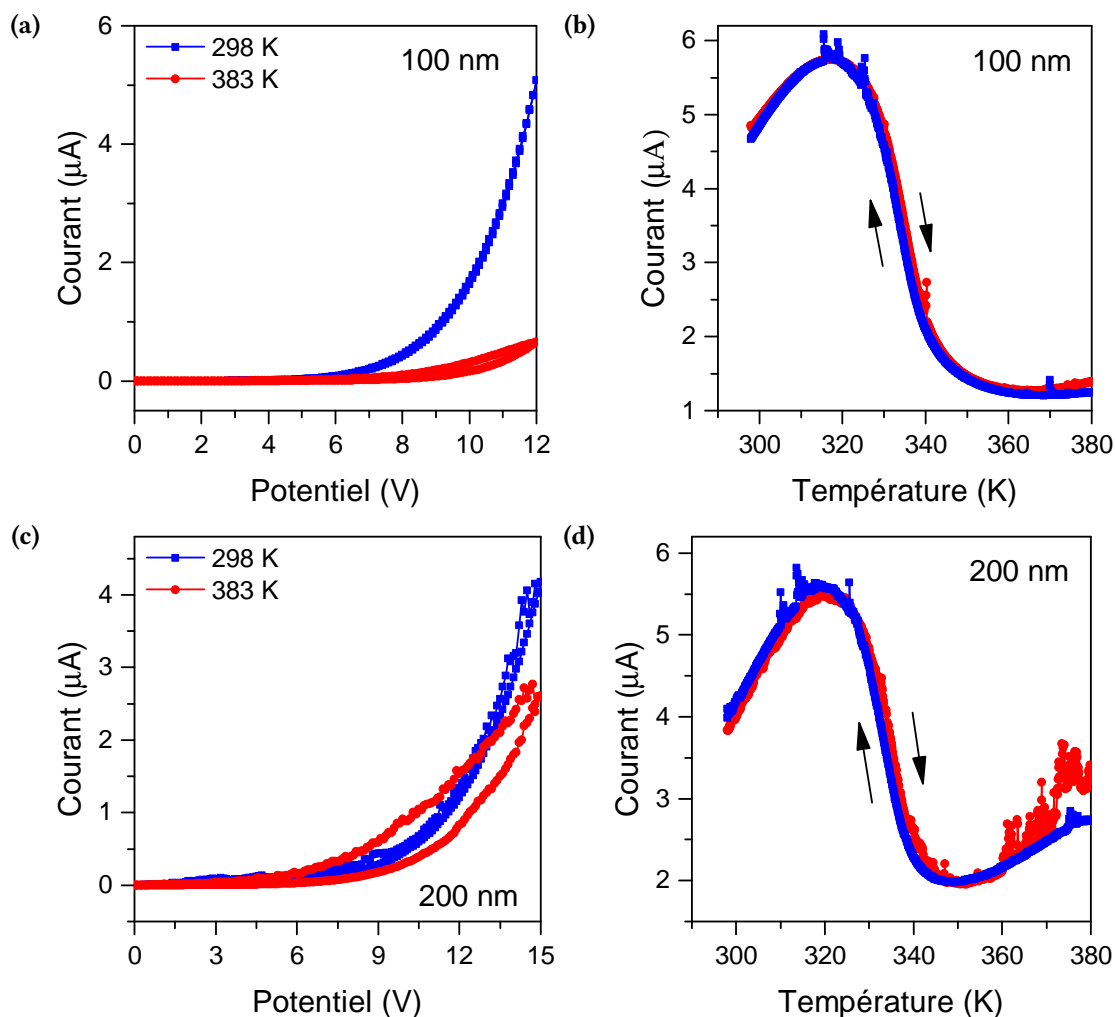


Figure II.63 – Jonction de 100 et 200 nm. Courbe I-V enregistrée à 298 et 373 K a-c) pour des épaisseurs de 100 et 200 nm, respectivement. b-d) Variation du courant en fonction de la température enregistrée avec une vitesse de balayage de 5 K min^{-1} avec des tensions appliquées de respectivement 12 et 15 V.

complexe. En augmentant la température proche de la température de transition, le courant diminue de 80% et 65% pour les jonctions de 100 et 200 nm, respectivement. Cet effet peut être corrélé avec la conductivité des matériaux massifs à TS qui sont caractérisés en général par une plus faible conductance (d'approximativement un ordre de grandeur) dans l'état HS.

Pour conclure, deux mécanismes de transport de charge ont été mis en évidence avec le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$. Les jonctions de 10 et 30 nm présentent un mécanisme de conduction de type tunnel alors que les jonctions de 100 et 200 nm montrent un mécanisme de type diode. Pour les jonctions de 10 et 30 nm il est difficile d'observer les effets de la TS sur la jonction. D'autre part, les jonctions de 100 et 200 nm présentent une bistabilité associée au changement d'état de spin de la couche de complexe à TS avec une diminution du courant de 80% et 65% pour les jonctions de 100 et 200 nm, respectivement lors du passage de l'état BS à HS. L'utilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ a permis d'induire cette bistabilité en utilisant cette fois la température

dans une gamme de 30 K (320-350 K).

II.2.6.2 Systèmes électromécaniques micrométriques

Pour les MEMS étudiés avec le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ l'utilisation de la TS photoinduite à basse température était nécessaire (10 K, hélium liquide). Dans ce système, la transition de spin des molécules de l'état BS vers HS entraîne une diminution reproductible de la fréquence de résonance du dispositif. Pour aller plus loin, nous avons intégré le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ dans le dispositif MEMS dans le but de modifier les propriétés de ces derniers avec la TS et d'autre part pour générer un travail mécanique grâce à la TS. De plus, les propriétés de TS abrupte et au dessus de la température ambiante représentent une amélioration significative. Cette étude est issue d'une collaboration avec Dolores Manrique-Juárez, Victoria Shalabaeva et le groupe de Liviu Nicu (LAAS).

Un film de 140 nm d'épaisseur a été déposé sur un cantilever autoportant ($200\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) fabriqué au LAAS par évaporation thermique à 250°C sous un vide de 2×10^{-7} mbar à une vitesse de $0.03\text{ }\text{\AA}\text{ s}^{-1}$. Le post-traitement a été réalisé sous exposition à un air à 80 % d'humidité pendant 10 min. L'architecture du dispositif et le principe de mesure sont proches de celui utilisé dans la partie précédente pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ voir figure II.64. Seule la géométrie du cantilever a été modifiée. Pour les mesures dynamiques, le

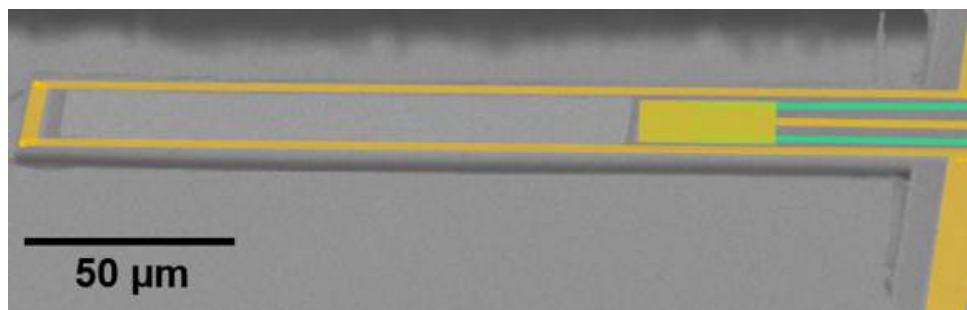


Figure II.64 – Image de microscopie électronique à balayage du cantilever autoportant.

cantilever est actionné avec un champ magnétique et la détection est effectuée par une mesure de piezorésistance. Pour les mesures statiques la piezorésistance est mesurée en fonction de la température.

La figure II.65 montre la dépendance en température de la fréquence de résonance (f_r) et du facteur de qualité Q qui représente une mesure du taux d'amortissement dans un oscillateur. Les résultats ont été enregistrés pour un même MEMS, avant et après déposition, en mode dynamique, c'est à dire que le levier oscille de manière continue. Pour le dispositif avant dépôt, à la fois f_r et Q diminue de façon linéaire alors que la température augmente. Le dépôt de la couche de complexe sur le cantilever entraîne une diminution de la fréquence de résonance de 409 Hz. Ce changement peut être attribué à l'ajout d'une masse additionnelle d'environ 2.2

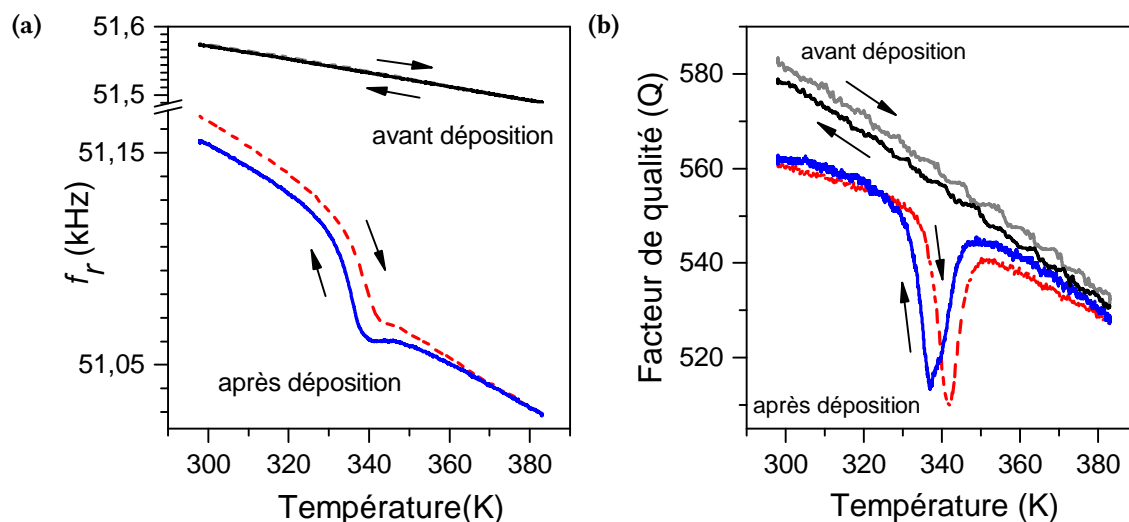


Figure II.65 – Dépendance en température de a) la fréquence de résonance f_r et b) du facteur de qualité Q du dispositif MEMS avant et après dépôt d'un film de 140 nm d'épaisseur. La vitesse de balayage en température est de 2 K min^{-1}

ng. Le cyclage thermique du levier avec le dépôt du complexe confirme la transition de spin attendue à 338 K (figure II.65a). Lors du passage de l'état BS vers HS la fréquence de résonance diminue de 66 Hz de manière réversible. Ce changement s'accompagne aussi d'une diminution du facteur de qualité aux températures de transition de spin (figure II.65b). Ces pics peuvent s'expliquer par des frictions internes pendant la TS pouvant provenir d'une réorganisation des phases pendant les processus de nucléation et de croissance.

La mesure en mode statique est présentée sur la figure II.66. Loin de la transition de spin,

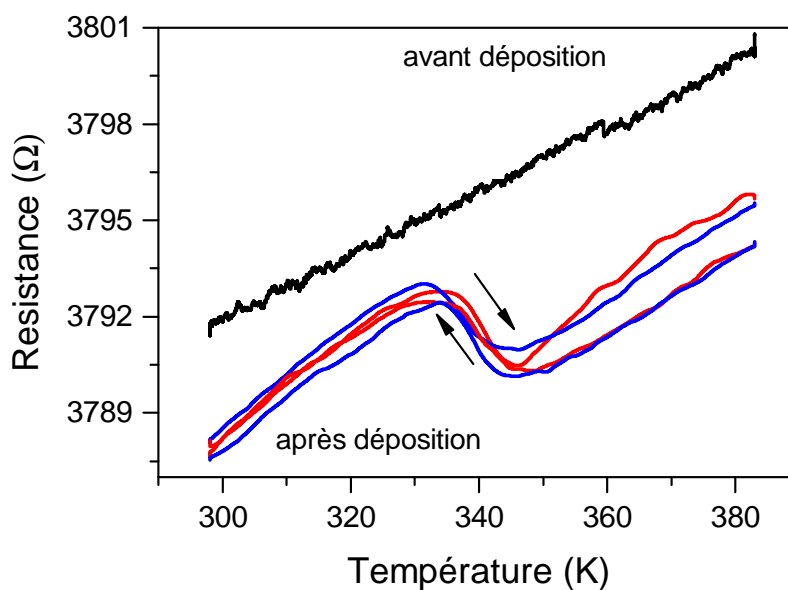


Figure II.66 – Mesure statique. Variation de la piezoresistance en fonction de la température enregistrée avec une vitesse de balayage de 2 K min^{-1} .

une augmentation de la température entraîne une augmentation linéaire de la piezorésistance comme pour le dispositif sans dépôt. D'autre part, la déformation de la couche associée à la TS entraîne une diminution de la piezorésistance de manière réversible. Ce changement lors du passage de l'état BS à HS entraîne une courbure vers le haut du cantilever. A première vue, ce résultat peut paraître surprenant car cela démontre une contraction de la couche lors du passage de l'état BS à HS alors que l'inverse est attendu. Cependant si l'on considère les résultats de diffraction RX, le film est orienté selon l'axe c qui est normal au cantilever. La variation des paramètres de maille de ce complexe est anisotrope avec une déformation de +5.6% selon l'axe c alors que dans les autres directions le changement est plus faible (axe b : +1.0%) et même opposé (axe a : -2.3%). Si une orientation latérale aléatoire est considérée (dans le plan du substrat) alors la TS de l'état BS vers HS entraîne une contraction d'environ -1% dans le plan (a,b) selon la longueur du cantilever ce qui est en accord avec le résultat observé. Ces considérations sont représentées sur la figure figureII.67.

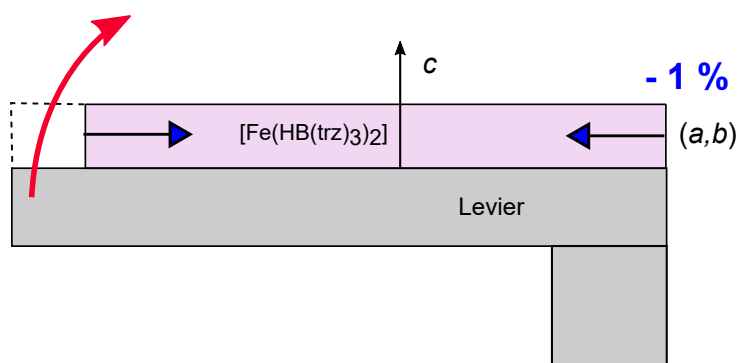


Figure II.67 – Schéma de la variation lors du passage de l'état BS à HS des paramètres de maille d'un film du complexe orienté selon l'axe c étant normal au substrat.

Avec cette étude nous avons démontré que les molécules de complexe à TS du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ ont pu être utilisées pour actionner un MEMS de silicium. Le dispositif présente aussi une dépendance à l'état de spin de la couche de complexe avec une variation de f_r et de Q . Ces dispositifs MEMS robustes peuvent être utilisés pour extraire les propriétés mécaniques des couches déposées comme le module d'Young, la densité de travail ou la fatigabilité. Les perspectives sont à présent l'intégration de ces films de complexe à TS dans des dispositifs de tailles nanométriques.

II.3 Conclusion partielle

Dans ce chapitre il a été question d'étudier deux complexes à TS sublimables. Dans un premier temps le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ qui présente une transition de spin à 163 K est étudié. L'enrichissement en ^{57}Fe a permis de faire une mesure de spectroscopie Raman avec substitution isotopique en complément des mesures NIS pour étudier les effets de la transition

de spin sur la dynamique du réseau. Cette étude nous a permis d'identifier le décalage des modes d'élongation Fe-ligand. D'autre part, les changements des paramètres élastiques (température de Debye, vitesse du son de Debye et module d'Young) avec la TS ont pu être déterminés.

Par la suite, des films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ ont été élaborés par la technique de sublimation sous vide et montrent une TS plus graduelle par rapport au matériau massif. Ces films ont pu être par la suite intégrés dans des jonctions électriques de différentes épaisseurs. A cause de la transition graduelle des films s'étalant sur 100 K nous avons utilisé l'effet LIESST à basse température (5 K) pour sonder l'influence de la TS sur les propriétés électriques. La jonction de 10 nm présente un mécanisme tunnel alors que la jonction de 30 nm présente un mécanisme de type diode. De plus, nous avons pu mettre en évidence une bistabilité électrique de la jonction associée au changement d'état de spin de la couche de complexe à TS. Il a été observé que lorsque le complexe passe de l'état BS à HS, le courant circulant dans la jonction diminue.

Il a été également possible d'intégrer un film de ce complexe dans un dispositif MEMS. La TS photoinduite des molécules de complexe a été corrélée avec le décalage de la fréquence de résonance du cantilever. Ce dispositif MEMS présente ainsi une bistabilité mécanique associée à la TS du film sublimé.

Pour aller plus loin, nous nous sommes ensuite intéressés au complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$. Ce complexe sous forme de poudre a été caractérisé avec les différentes techniques usuelles et présente une TS abrupte et reproductible au dessus de la température ambiante. Une nouvelle structure (sans eau) de ce composé a été résolue. Cette étude de diffraction X sur les monocristaux et de diffraction RX poudre a permis de faire correspondre cette structure avec celle de la poudre du complexe. L'étude spatiotemporelle des monocristaux a démontré une faible dépendance du phénomène de TS à la vitesse de balayage en température. Une des caractéristiques particulières de ces cristaux est la vitesse élevée de propagation de l'interface HS-BS de $500 \mu\text{m s}^{-1}$ qui est la plus rapide rapportée dans la littérature pour les matériaux à TS. Pour expliquer cette valeur, nous avons vu que la structure cristalline du complexe présente un réseau 3D de liaisons hydrogène en corrélation avec un empilement cristallin dense de molécules, ce qui pourrait expliquer la présence d'interactions élastiques fortes dans ce composé et ainsi la coopérativité du complexe. En effet, ce réseau est caractérisé par de nombreux contacts hydrogènes entre chaque molécule de complexe avec 14 molécules voisines. Le modèle de Slichter et Drickammer a été utilisé et donne une valeur relativement élevée de $\Gamma = 5700 \pm 50 \text{ J mol}^{-1}$ pour un complexe à TS moléculaire en accord avec les observations cristallographiques et les propriétés de TS.

Par la suite, nous avons sublimé des films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ et démontré que les films fraîchement sublimés sont amorphes et présentent des propriétés de TS peu reproductibles. Il a été possible d'obtenir des films cristallins en exposant les films fraîchement déposés à un air humide à 80 %. Ces nouveaux films sont orientés et ont des propriétés de transition

de spin reproductibles proches des propriétés du matériau massif. En effet, contrairement aux films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, les films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ conservent le caractère abrupte de la TS proche de la température ambiante. L'intégration de ces films dans des jonctions électriques pour différentes épaisseurs a permis également d'identifier deux mécanismes de transport de charges. Les jonctions de 10 et 30 nm présentent un mécanisme de conduction de type tunnel alors que les jonctions de 100 et 200 nm présentent un mécanisme de type diode. Pour les jonctions de 10 et 30 nm, les effets de la TS sur la jonction sont difficilement observables. Par contre, les jonctions de 100 et 200 nm présentent une bistabilité électrique associée au changement d'état de spin thermo-induite avec une diminution du courant lors du passage de l'état BS à HS. D'autre part, l'intégration de ces films dans les dispositifs MEMS a permis de démontrer que les molécules du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ pouvaient être utilisées pour actionner un MEMS de silicium. Par une mesure dynamique, une dépendance à l'état de spin du film du complexe entraînant une bistabilité de la fréquence de résonance et affectant le facteur de qualité a pu être observée.

Pour les dispositifs électriques l'approche des jonctions verticales est potentiellement transférable à tous les complexes remplissant les pré-requis d'homogénéité de dépôt et de contrôle de l'épaisseur. Une perspective intéressante serait de tenter de rationaliser les différents mécanismes de conduction dans la jonction en fonction de l'épaisseur et de la structure du complexe. Dans ce but, des études systématiques cristallographiques et de voltamétrie cyclique couplées à des calculs DFT pourraient permettre d'utiliser la théorie des orbitales moléculaires et par extension la théorie des bandes utilisées actuellement dans les semi-conducteurs inorganiques. En effet, de meilleures connaissances fondamentales sont nécessaires pour aller vers des architectures plus complexes et réduire la taille de ces dispositifs.

Quand aux dispositifs MEMS élaborés, ils peuvent d'une part être utilisés pour extraire les propriétés mécaniques et les propriétés d'actionnement des films déposés comme le module d'Young, le temps de réponse, la densité de travail ou la fatigabilité. D'autre part, l'actuation peut être utilisée pour effectuer un travail mécanique (pour l'instant) à une échelle microscopique. Des efforts doivent aussi se porter sur la miniaturisation de ces systèmes pour aller vers des dispositifs nano-électromécaniques (NEMS), domaine dans lequel les matériaux actionneurs moléculaires pourraient présenter de bonnes performances par rapport aux matériaux conventionnels.[163]

Pour finir, la synthèse de nouveaux complexes à TS sublimables présentant une TS abrupte à la température ambiante devra aussi être considérée. Pour cela des modifications méthodiques des ligands poly(azolyl)borate représentent une perspective intéressante.

Chapitre III

Composite à base de complexes à transition de spin et de polymères

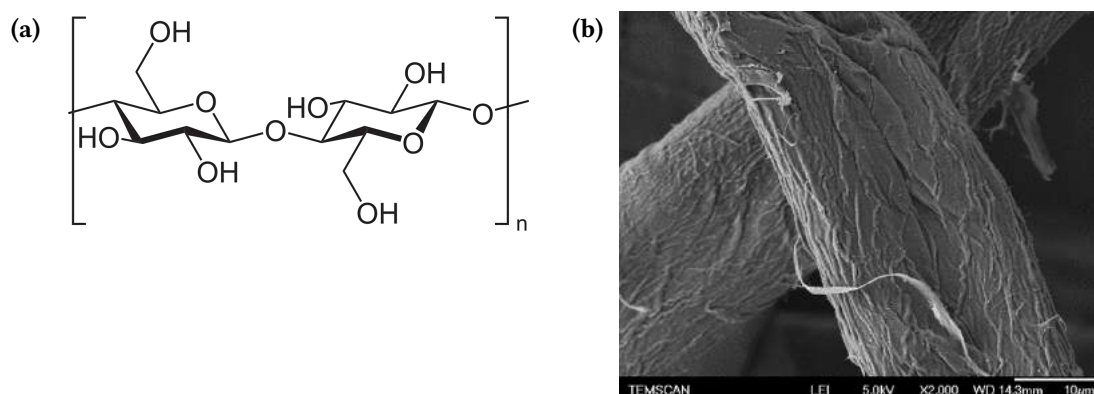
Dans le chapitre précédent, il était question des films de complexes à TS sublimables. Dans ce chapitre une autre approche a été étudiée. Elle consiste à élaborer des matériaux composites constitués d'un polymère et d'un complexe à TS. Comme évoqué précédemment, un des avantages de cette approche est sa versatilité avec l'accès à une large palette de températures de transition de spin ce qui sera particulièrement exploité dans cette étude.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la synthèse d'un papier composite de cellulose à base de complexe à TS, puis à l'étude par analyse mécanique dynamique de ses propriétés mécaniques. Ce composite est aussi une preuve de concept de papier réinscriptible exploitant le thermochromisme de la transition de spin. Les caractéristiques d'impression : capacité de réinscription, contraste, couleur, etc. seront mesurées. Dans un deuxième temps, un nanocomposite à base de polymère électroactif : le P(VDF-trFE) (un polymère piezo-, pyro- et ferroélectrique) et de nanoparticules à TS a été synthétisé et caractérisé. Une attention particulière se portera sur l'étude des propriétés électromécaniques du composite pour tenter de mettre en évidence des synergies entre les propriétés du polymère et celles du complexe à TS.

III.1 Papier composite à base de complexes à transition de spin

La cellulose est un composé organique de formule $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ de la famille des polysaccharides, qui est formé de chaînes linéaires d'unité β -1, 4-D-glucose liées entre elles par des liaisons hydrogènes (figure III.1). C'est un polymère présent à l'état naturel dans de nombreuses plantes (coton, ...) et arbres et qui peut également être sécrété par des bactéries. De ce fait, la cellulose est le polymère organique le plus abondant sur notre planète.[224] La cel-

lulose peut posséder différentes structures cristallines qui régissent la résistance, l'aspect des fibres et d'autres propriétés physiques comme la solubilité. Cette cristallinité dépend de la position des liaisons hydrogènes entre les chaînes, de la longueur des chaînes et du degré de polymérisation.[225] Ces différentes propriétés font de la cellulose un polymère très versatile et accessible qui se révèle être un excellent candidat pour la réalisation d'une preuve de concept d'un papier composite.



Plusieurs problématiques se dégagent pour la réalisation du papier composite à base de cellulose et de complexe à transition de spin. Dans un premier temps, il faut choisir le type de cellulose convenant à cette étude. Nous avons opté pour des fibres de cellulose issues de graines de coton qui sont un bon compromis entre cristallinité et résistance et sont également très utilisées dans l'industrie du papier. Quant au choix des complexes à TS, nous nous sommes concentrés sur les systèmes polymériques à une dimension basés sur les complexes de type Fe^{II} -triazole de formule générale $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3][\text{A}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec R-trz = 1,2,4-triazole substitué en position 4, et A = anion monovalent). Les principaux avantages de cette famille de complexes sont une grande versatilité chimique tout en conservant la chaîne de coordination 1D au sein de laquelle les centres $\text{Fe}(\text{II})$ sont connectés par trois ligands triazole. Cette structure permet une propagation efficace de la contrainte associée à la TS. En effet, la stabilité de ces complexes combinée avec la possibilité de modifier à la fois le substituant en position 4 et le contre-ion tout en conservant la chaîne 1D permet de faire varier le caractère coopératif de la transition (largeur d'hystérèse) ainsi que la température de transition.

Nous avons choisi le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui a été sujet de nombreuses études qui ont pour certaines été mentionnées dans la partie introductive. Ce complexe a été reporté pour la première fois par Haasnoot *et al.* [226] en 1977, puis son étude a été par la suite complétée par Kröber *et al.* [227] qui ont mis en évidence sa présence sous forme de différents polymorphes en fonction des conditions de synthèse. En utilisant un mélange de solvant EtOH ou $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ le polymorphe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ comprenant un ligand triazolate (trz^-) et deux ligands triazole protonés est obtenu. Si la synthèse est effectuée en utilisant des solutions diluées

de MeOH alors le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu. Ce complexe présente une transition de phase structurale (phase α vers phase β) après un chauffage au dessus de 440 K. De ces deux phases, seule la phase β présente une transition de spin abrupte autour de 335 K avec une hystérèse de 6 K.

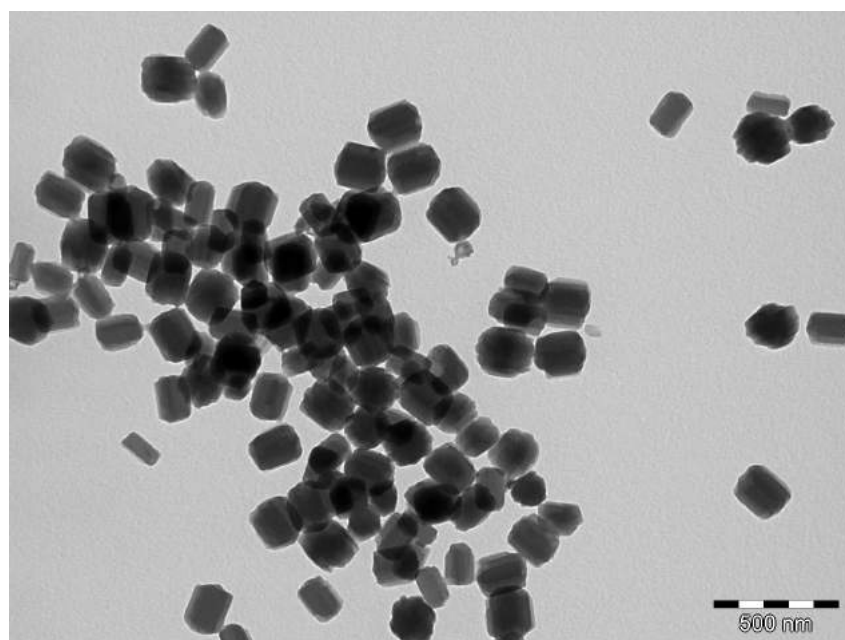
Par ailleurs, le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ présente une transition de spin très robuste et abrupte avec une hystérèse de 35 K centrée à 370 K. Nous avons choisi ce complexe car il a déjà été amplement caractérisé et qu'il présente une hystérèse large, ce qui apporte une large zone de bistabilité qui peut aussi être utile pour détecter avec plus de facilité les effets de la TS dans le composite. Il est à noter qu'il faut aussi prendre en compte la taille et la forme des particules de complexe qui pourraient avoir une influence sur les propriétés des matériaux composites. Cependant, la diminution de la taille des particules n'est pas l'objet de cette étude qui est avant tout une preuve de concept. Une taille de particule plus petite pourrait améliorer l'homogénéité et accentuer les effets de la TS dans le composite avec l'augmentation du rapport surface sur volume. Les inconvénients associés pourraient être une augmentation du phénomène d'aggrégation entre particules et la perte du caractère coopératif de la TS. Ainsi, nous avons choisi de synthétiser des particules, en utilisant la technique des micelles inverses, de taille proche de 300 nm pour avoir des propriétés de transition de spin identique à la poudre de complexe. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Philippe Demont (CIRIMAT), Veronika Nagy (Sopron, Hongrie) et Iurii Suleimanov.

III.1.1 Synthèses et caractérisations

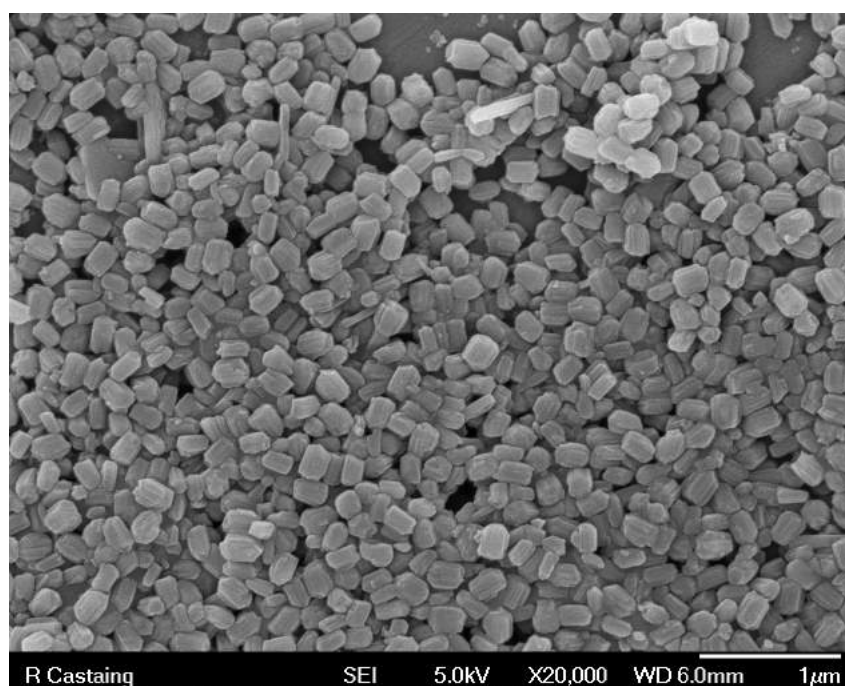
La synthèse du matériau composite TS/cellulose est réalisée en deux étapes : la première étape consiste à synthétiser des particules par la méthode des micelles inverses. La technique des micelles inverses choisie consiste à préparer des micro-émulsions indépendantes contenant chacune un des différents réactifs. Dans notre cas, le système ternaire est constitué de surfactant Triton X-100, d'un co-surfactant l'hexanol, d'une phase polaire l'eau, et d'une phase huileuse le cyclohexane.

Mode opératoire : une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (211 mg, 0.625 mmol dans 1 cm^3 d' H_2O) a été ajoutée goutte à goutte à un mélange de 1.8 cm^3 de Triton-X100, 1.8 cm^3 de 1-hexanol et 7.5 cm^3 de cyclohexane. Une microémulsion identique est préparée avec une solution de 1*H*-1,2,4-triazole (131 mg, 1.875 mmol dans 1 cm^3 d' H_2O). Ces deux microémulsions sont ensuite mélangées et agitées pendant 24 h. Les nanoparticules obtenues sont séparées par centrifugation et lavées trois fois à l'EtOH. Les images de microscopie électronique en transmission (MET) et microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure III.2 montrent des particules d'environ 300 x 200 nm^3 .

Dans un deuxième temps, les fibres de cellulose sont imprégnées avec les nanoparticules. Les fibres de cellulose (Buckeye Technologies Inc.) utilisées telles quelles, sont issues de graines de coton blanchi. Les fibres de cellulose ont été conditionnées de manière identique aux pro-



(a)



(b)

Figure III.2 – Image (a) MET et (b) MEB des particules du complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

cessus utilisés pour la fabrication du papier industriel, c'est à dire en les dispersant dans l'eau à la température ambiante. Les particules s'adsorbent sur les fibres de cellulose.

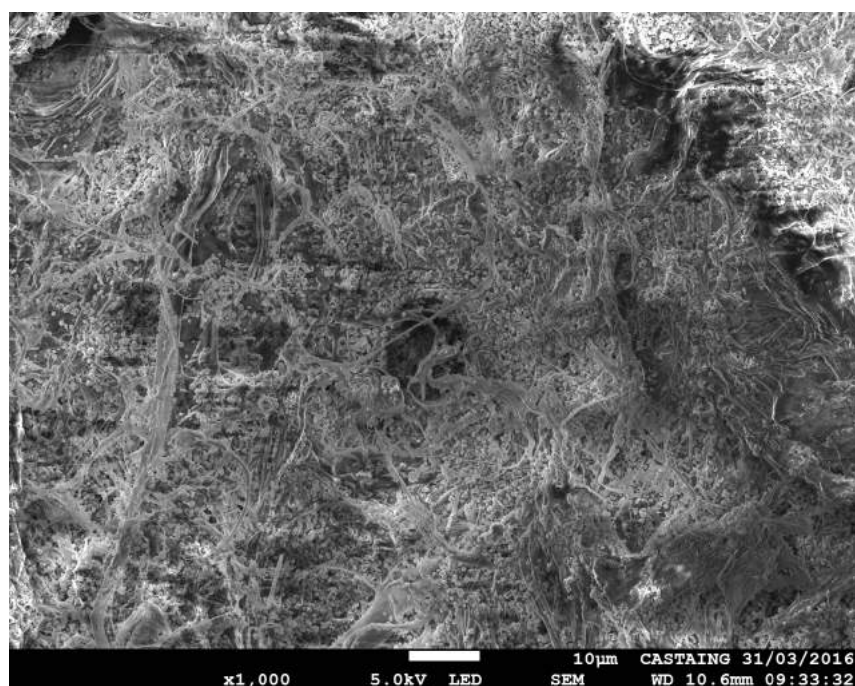
Mode opératoire : Une suspension de fibres de cellulose (140 mg) dans l'eau (10 cm³) est agitée au préalable pendant une nuit. 100 mg de particules de [Fe(H-trz)₂(trz)](BF₄) en suspension dans l'eau (2 cm³) sont ajoutés à la suspension de cellulose et agités pendant 5 h. Le composite est ensuite centrifugé 30 min à 3900 tr min⁻¹ pour obtenir la pulpe de papier modifiée (cellulose hydratée). Le pourcentage de Fe contenu dans la pulpe a été mesuré à 6.0 % en masse par analyse ICP-OES suite à une digestion micro-onde dans un mélange HNO₃ (65 %)/H₂O₂ (30 %). Cela correspond à 40 % massique de particules de complexes adsorbées sur les fibres de cellulose. La pulpe a ensuite été transformée en feuille de papier en utilisant un appareil de presse HAAGE D-4330 et une masse appliquée de 100 g m⁻² (norme DIN EN ISO 5269-2). Un échantillon référence de cellulose a été préparé de la même manière que le composite mais sans ajouter les particules de complexe à TS.

Les clichés MEB des matériaux composites enregistrés à température ambiante sont présentés figure III.3. Il est possible de distinguer de manière claire les particules du complexe à TS et les fibres de cellulose. Une distribution homogène des particules de complexes autour des fibres de cellulose peut être observée et peu d'agrégats sont présents. La morphologie des feuilles de papier est satisfaisante mais il convient de vérifier si la nature et les propriétés des deux phases (le complexe et la cellulose) n'ont pas été affectées par le processus de préparation.

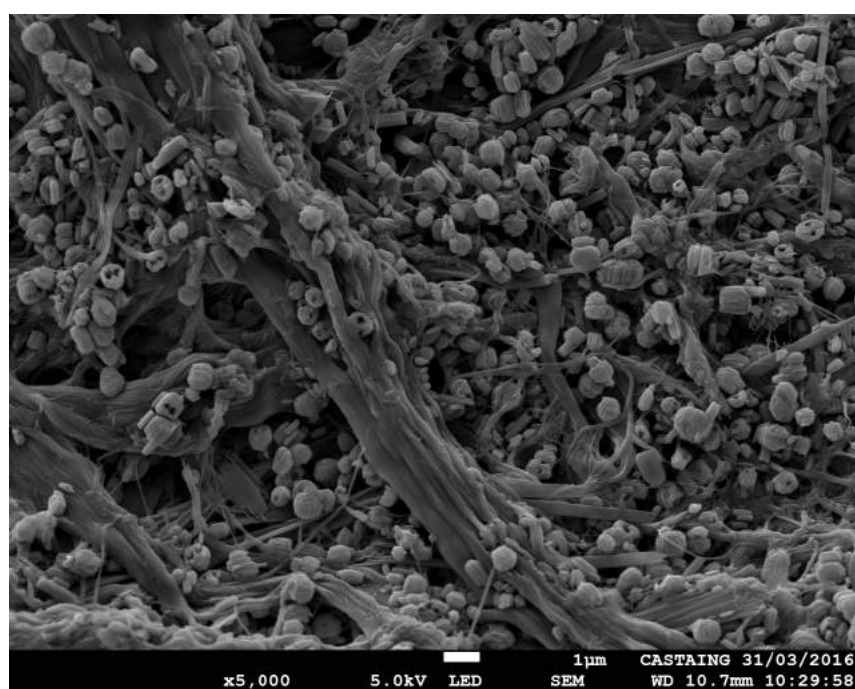
Pour cela, des mesures de spectroscopies vibrationnelles ont été effectuées sur le complexe, les fibres de cellulose et le papier composite (figure III.4). La figure III.4 (a) montre une comparaison des différents spectres Raman à température ambiante. Comme attendu, le spectre Raman des fibres de cellulose montre peu de modes de vibration. Le spectre du composite est très similaire à celui du complexe avec des modes Raman présent à 290, 208, 140 cm⁻¹ qui ont déjà été observés dans des études précédentes [228], ainsi que quelques modes attribuables aux fibres de cellulose. D'autre part, le spectre IR du composite (figure III.4b) présente une forte absorption de la cellulose superposée aux bandes correspondant au complexe. De manière générale, les spectres de spectroscopie vibrationnelle correspondent à une superposition des spectres des deux phases, ce qui permet de conclure qu'elles n'ont pas été affectées par le processus d'élaboration.

De plus, la stabilité thermique de la cellulose seule et du composite a été vérifiée par analyse thermogravimétrique. Pour les deux types de papier, la masse de l'échantillon diminue de 5 % jusqu'à 100 °C, ce qui correspond à la perte de l'eau absorbée. Ce résultat indique qu'une attention particulière doit se porter sur le conditionnement de l'échantillon pour éliminer la présence d'eau et ainsi obtenir des résultats reproductibles. D'autre part, la chute en masse après 230 °C montre la dégradation du complexe.

Le papier composite étant stable et les phases intactes, il convient de vérifier ses propriétés de transition de spin. Les propriétés de transitions de spin ont été analysées par DSC. La figure



(a)



(b)

Figure III.3 – Images MEB du composites cellulose/nanoparticules à TS.

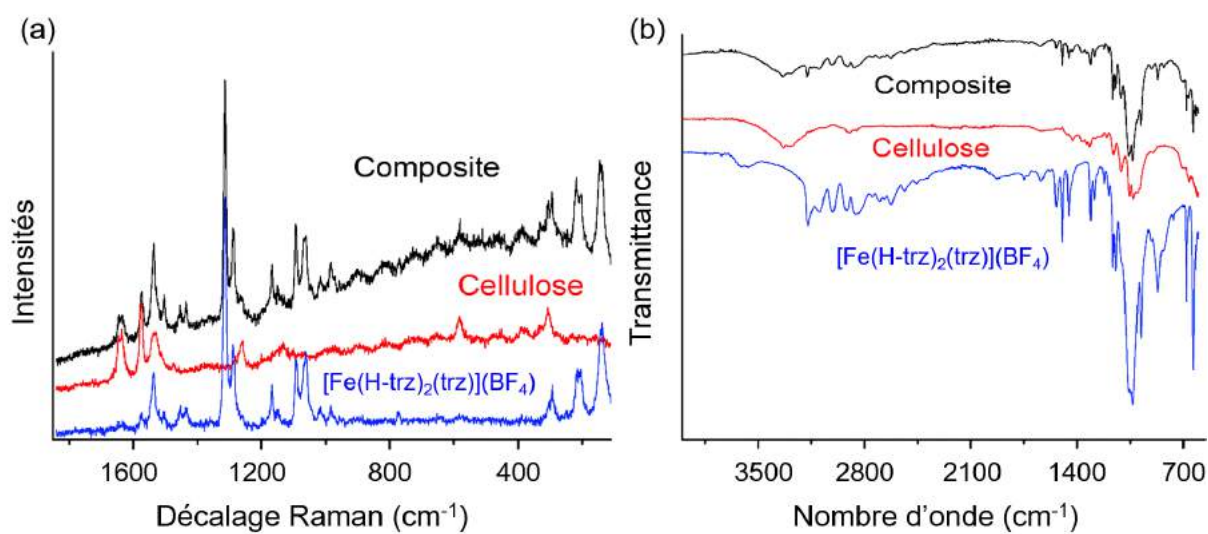


Figure III.4 – (a) Spectres Raman et (b) FTIR pour le complexe à TS, la cellulose ainsi que le papier composite.

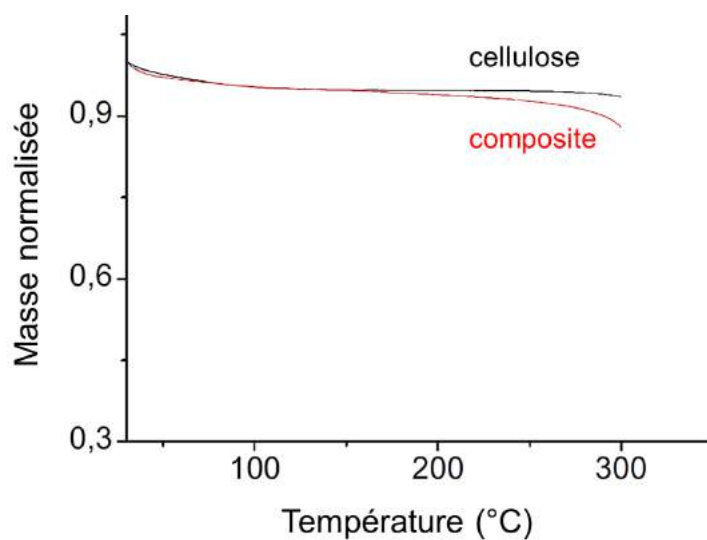


Figure III.5 – Thermogrammes de la cellulose et du composite cellulose/nanoparticules à TS enregistrés avec une vitesse de balayage en température de 10 K min^{-1}

III.6 montre les thermogrammes de la cellulose pure et du composite. La cellulose présente un large pic endothermique autour de 80 °C lors du premier chauffage qui correspond à une relaxation structurale irréversible bien connue [229] et ce phénomène a aussi été observé dans le composite. Le papier composite possède un pic endothermique à 113 °C correspondant à la transition BS→HS et exothermique à 77 °C correspondant à la transition HS→BS.

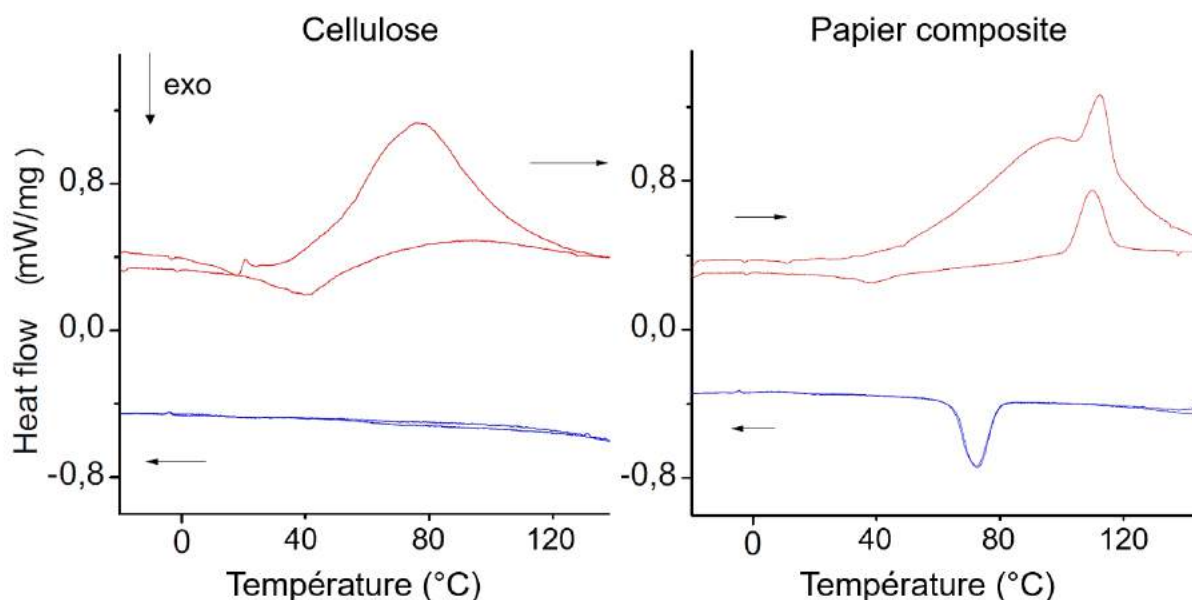


Figure III.6 – DSC (a) de la cellulose seule et (b) du composite enregistrées avec une vitesse de balayage en température de 10 K min⁻¹ pour deux cycles thermiques.

La figure III.7a montre la variation de l'aimantation en fonction de la température. Le composite est diamagnétique à température ambiante et devient paramagnétique à 113 °C. Le retour vers la phase diamagnétique se déroule autour de 80°C avec une large hystérèse thermique de 33 °C. La différence de température de transition associée au chauffage entre les deux premiers cycles thermiques peut être attribué à une perte de solvant et/ou un changement de morphologie irréversible.[230, 231] La transition de spin dans le papier est accompagnée par un thermochromisme entre l'état BS (violet) et HS (incolore). La figure III.7b montre également la variation de la réflectivité optique en fonction de la température qui confirme les résultats observés par les mesures magnétiques.

Les deux constituants du papier composite n'ont pas été affectés par le processus de fabrication très proche de celui de l'industrie du papier. Le papier est stable thermiquement et présente des propriétés de transition de spin reproductibles. Nous nous sommes alors focalisés sur les propriétés mécaniques de ce papier composite.

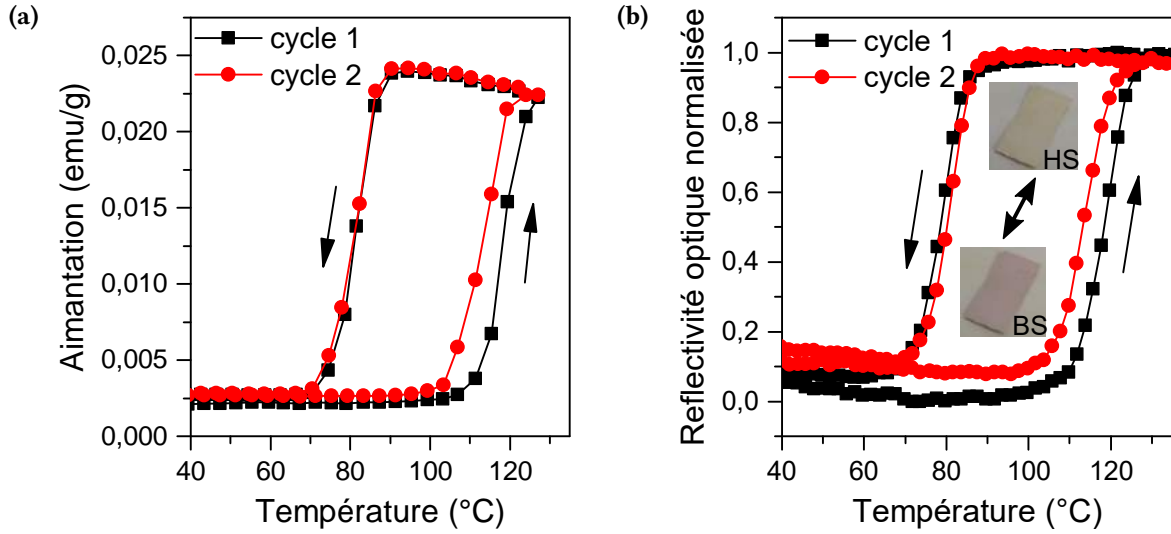


Figure III.7 – (a) Aimantation en fonction de la température du composite cellulose/nanoparticules à TS et (b) mesure de la variation thermique de la réflectivité optique.

III.1.2 Analyses mécaniques dynamiques

L'analyse mécanique dynamique (AMD) est une technique qui consiste à appliquer une charge dynamique sinusoïdale à un matériau qui va entraîner une réponse élastique et/ou visqueuse. Dans le modèle visco-élastique E^* est le ratio de la contrainte par rapport à la déformation étant définie de la manière suivante [232] :

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{III.1})$$

La partie réelle (E') est appelée module de conservation (ou module élastique) et représente la réponse élastique du matériau :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (\text{III.2})$$

Avec σ la contrainte, ε la déformation et δ le décalage de phase. La figure III.8 représente la contrainte et la déformation. E' est proportionnel à l'énergie stockée par le matériau suite à une déformation élastique réversible.

D'autre part, la partie imaginaire est appelée module de perte (E'') et est définie par :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (\text{III.3})$$

Le module de perte (E'') représente la réponse visqueuse du matériau. E'' est proportionnel à l'énergie dissipée principalement sous forme de chaleur due dans notre cas à la friction des chaînes macromoléculaires. Cette dernière est un processus irréversible. Lorsque le décalage de phase est nul ($\delta = 0$), $E^* = E'$ et le matériau est considéré comme purement élastique, au contraire lorsque δ est maximum ($= 1$), $E^* = E''$ et le matériau est considéré comme purement

visqueux.

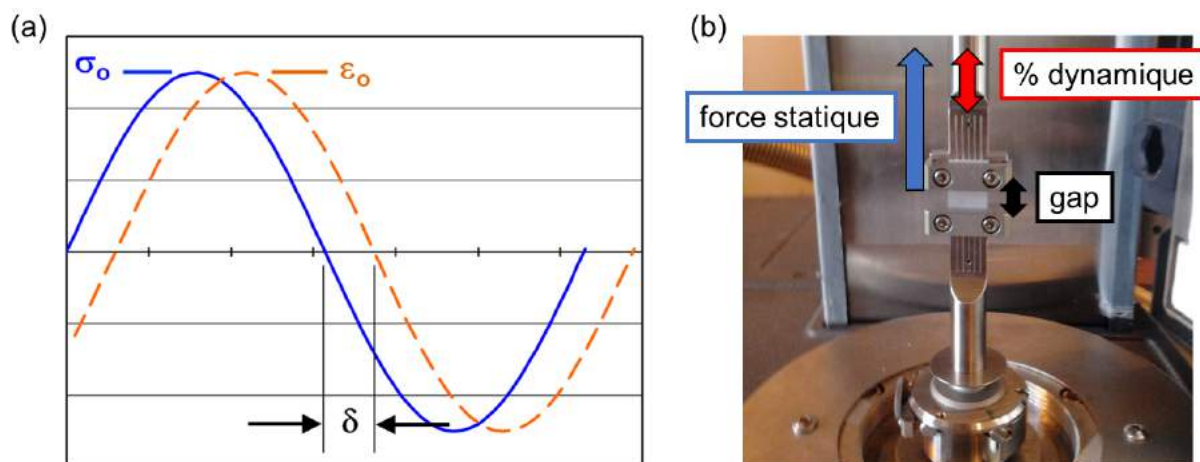


Figure III.8 – (a) Courbe de la contrainte-déformation sinusoïdale, (b) photographie du dispositif expérimental de l'AMD.

Les propriétés mécaniques du matériau composite et de la cellulose (référence) ont été caractérisées par AMD. Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote après un premier cycle de chauffage pour éliminer les effets de "run in" et éliminer l'eau. Une déformation oscillatoire est appliquée au matériau et la contrainte résultante est mesurée. Pour faire cette mesure un rhéomètre ARES G2 de TA instrument a été utilisé en mode traction.

Au préalable, des tests préliminaires de contrainte-déformation ont été effectués à 23 °C sous atmosphère d'azote pour déterminer la limite du domaine linéaire qui est de 0.15 % (figure III.9). Pour la suite de l'étude nous avons donc choisi de travailler avec une déformation de 0.1 %. Lorsque l'on compare les courbes de la cellulose pure et du matériau composite on remarque un renforcement (rigidité plus importante) du composite. L'ajout de particules de complexe à TS fait augmenter la rigidité du papier. En effet, d'après la loi de Hooke, la pente des courbes de contrainte-déformation dans domaine linéaire donne directement la valeur du module d'Young E avec :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{III.4})$$

Le module d'Young E augmente de 0.6 GPa pour l'échantillon de cellulose pur à 1.7 GPa pour le matériau composite. Une hypothèse pouvant expliquer cette augmentation de rigidité dans le composite revient à considérer que les particules de complexe à TS interagissent via les triazolates avec les groupements OH équatoriaux libres de la cellulose et ainsi sont impliquées dans des liaisons hydrogènes entre les fibres de cellulose. Par conséquent, cela augmenterait la rigidité du composite en permettant une meilleure répartition des contraintes à l'interface entre la cellulose et les particules de complexes.

Les mesures mécaniques en température ont été effectuées entre 55 et 130 °C avec une vitesse de balayage de 2 °C min⁻¹ avec une force initiale de 0.7 N, une composante dynamique ajoutée

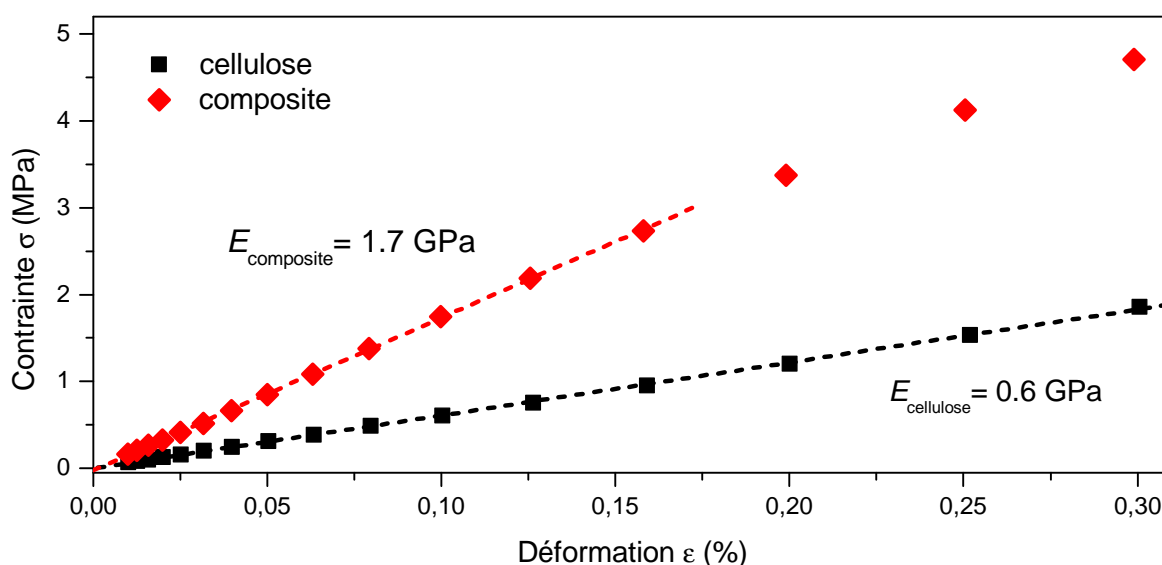


Figure III.9 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation du papier composite. Les droites en tirets indiquent les parties linéaires.

de 20 % par rapport à la force statique et une fréquence d'oscillation de 1 Hz. Les spécimens ont été découpés de manière rectangulaire (25 x 7 mm) et ont une épaisseur d'environ 170 μm mesurée avec un micromètre, et ont été mis en place avec un gap (écart) initial de 10 mm entre les deux pinces. Le composite a été cyclé thermiquement à plusieurs reprises avant d'être stable mécaniquement.

Les figures III.10a-b montrent la dépendance en température du module de conservation de la cellulose pure et du composite, respectivement, pour un cycle de température. Comme attendu le module de conservation de la cellulose pure présente une diminution graduelle lors de l'augmentation en température de 55 à 130 °C qui est une conséquence de la dilatation thermique qui se répercute sur la mobilité des chaînes.[233] La variation du module de conservation dépend du type de fibre de cellulose et de leur mise en œuvre. Les feuilles de matériau composite présentent une diminution similaire de E' jusqu'à 110°C, température à laquelle il augmente de manière abrupte de 10 %. En refroidissant, ce phénomène est réversible avec une diminution de E' à 80 °C. En comparant ce résultat avec les propriétés magnétiques du composite (figure III.7a), il est possible d'affirmer que cette hystérèse du module élastique est directement corrélée à la TS des particules. La TS entraîne un changement réversible des propriétés élastiques du composite. A première vue, si l'on considère uniquement le complexe à TS, ce résultat peut sembler surprenant car en général lors du passage de l'état BS vers l'état HS, il y a une diminution intrinsèque de la rigidité des particules en raison de l'augmentation du volume moléculaire. Cependant, ce changement de volume qui est de l'ordre de 10 % [147] peut exercer des contraintes mécaniques sur les fibres ce qui expliquerait l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau composite dans sa globalité.

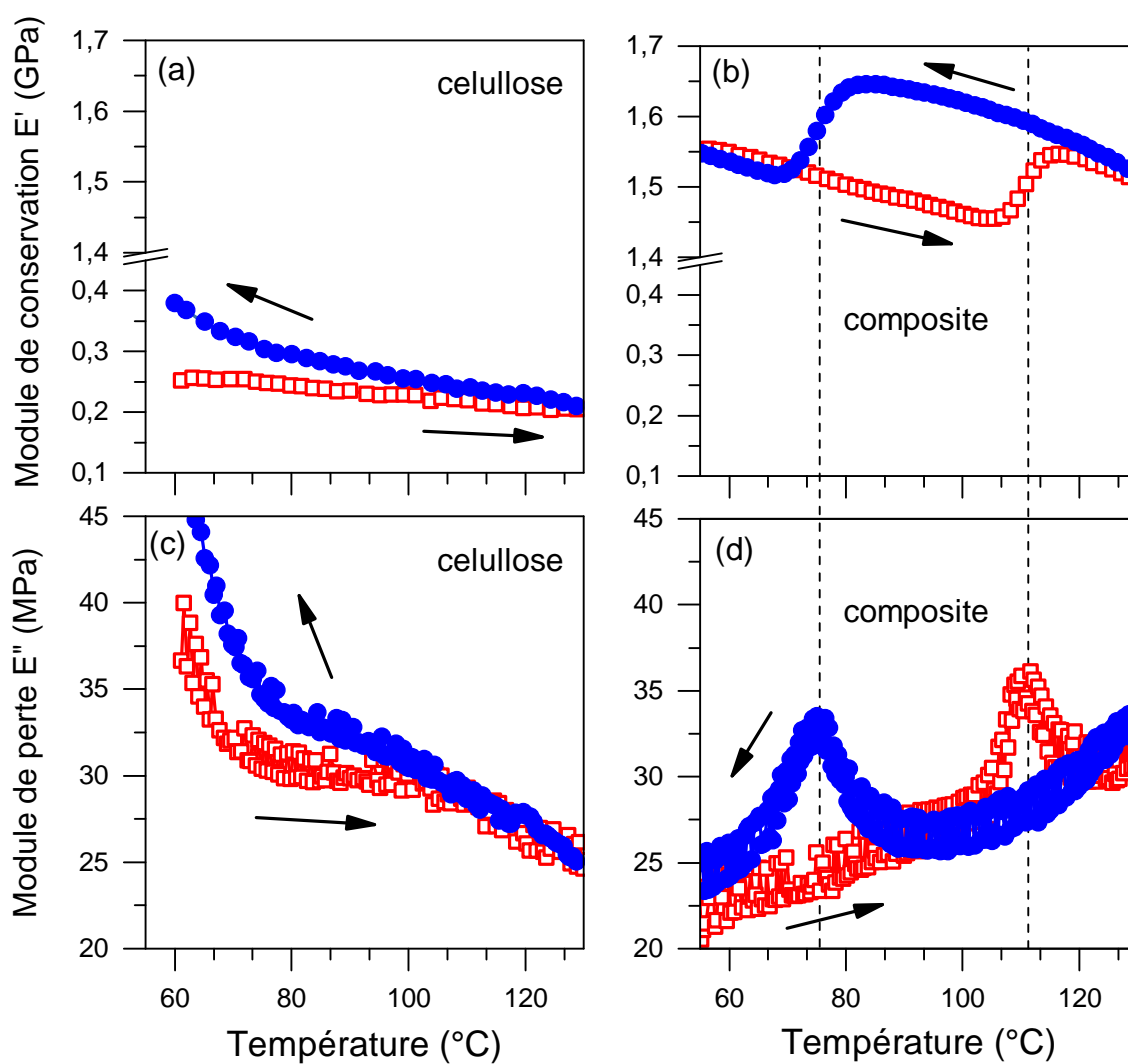


Figure III.10 – Caractérisation mécanique par AMD. Module de conservation E' en fonction de la température (a) pour la cellulose seule et (b) pour le papier composite. Module de perte E'' en fonction de la température (c) pour la cellulose seule et (d) pour le papier composite

En plus de la réponse élastique, l'échantillon subit aussi une déformation plastique irréversible suite à la dissipation de chaleur associée aux relaxations mécaniques des fibres lorsqu'elles sont étirées. Cela peut être observé à travers la variation thermique du module de perte figures III.10c-d pour les échantillons de cellulose pur et de composite, respectivement. La courbe de E'' en fonction de la température de la cellulose présente une diminution du module de perte lorsque la température augmente. Cette tendance a été expliquée par Roylance *et al.* [234] comme faisant partie de la fin d'une large relaxation mécanique centrée à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondant à la relaxation de chaînes amorphes au sein de la phase cristalline de la cellulose. Les pertes mécaniques sont faibles dans la région entre 80 et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ce qui indique qu'aucune autre relaxation n'a lieu dans cette gamme de températures. Pour le composite, la courbe E'' en fonction de la température présente deux pics de pertes correspondant aux températures de transition. Ces pics peuvent être assignés à la dissipation de chaleur correspondant à la friction entre les fibres de cellulose causée par la transition de spin des particules intercalées et/ou la friction observée lors de la transition de spin avec les phénomènes de nucléation de croissance des nouvelles phases (HS/BS).

Cette analyse mécanique a permis de montrer un renforcement abrupt et réversible des propriétés mécaniques du papier composite lors du passage de l'état BS à l'état HS ainsi que les pics de pertes mécaniques associés. Cette preuve de concept montre qu'il est possible d'intégrer les complexes à TS dans un processus déjà industrialisé et, de conférer au papier de nouvelles propriétés de bistabilité mécanique mais aussi optique que nous allons exploiter par la suite. Les perspectives de cette étude sont vastes et ce papier composite possède une grande marge d'optimisation. En effet, il est possible de jouer à la fois sur la taille, la forme et l'orientation des particules du complexe à TS pour tenter d'accentuer les effets de la TS sur la matrice de cellulose, mais aussi de dégager le mécanisme d'action des particules vis à vis des fibres de cellulose. De plus, la question de la nature fine des interactions entre les fibres de cellulose et les particules de complexe à TS reste posée. Même si les interactions sont probablement de type liaison hydrogène, une étude IR plus poussée pourrait lever ces incertitudes. En effet, certaines études ont identifié les modes vibrationnels des pics correspondants aux différents OH équatoriaux du glucose de la cellulose par déconvolution.[235, 236] Ces modes de vibration devraient être affectés par les éventuelles liaisons hydrogènes avec les particules de complexe à TS.

III.1.3 Papier thermochromique bistable

Outre les propriétés mécaniques, ce matériau présente un changement de couleur significatif qui s'accompagne d'un effet mémoire (hystérésis). Cette dernière propriété confère la possibilité de stocker de façon réversible une information dans le papier composite par un chauffage ou un refroidissement local. Dans la région de l'hystérèse, il est possible d'obtenir l'état BS ou HS en fonction du dernier stimuli thermique appliqué (respectivement chauffage

ou refroidissement). Puisque la durée de ces états métastables au sein de l'hystérèse est idéalement infini, l'information peut donc être retenue jusqu'à l'application d'un second stimuli antagoniste procédant à l'effacement. La possibilité d'utiliser un laser pour chauffer de manière locale l'échantillon a été la solution retenue pour écrire sur le papier avec une résolution acceptable et de manière contrôlée.

Il faut au préalable vérifier les propriétés d'absorption du composite dans la gamme de longueurs d'ondes des lasers commerciaux. Pour cela des mesures de réflectance UV ont été effectuées sur les différents constituants et sur le matériau composite. La figure III.11 montre le spectre de réflectance diffuse à la température ambiante du papier composite, et des deux constituants seuls. Comme attendu, les fibres de cellulose n'ont pas les pré-requis structuraux pour absorber la lumière dans le domaine visible, alors que, à la fois les spectres du complexe et du papier composite présentent une large bande d'absorption centrée à 540 nm. D'après la littérature cette bande correspond à la transition du champ de ligand $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ de la forme BS du complexe. La présence de cette bande d'absorption (et de la couleur violette du papier) confirme également que le complexe est inaltéré suite au processus de fabrication du composite.

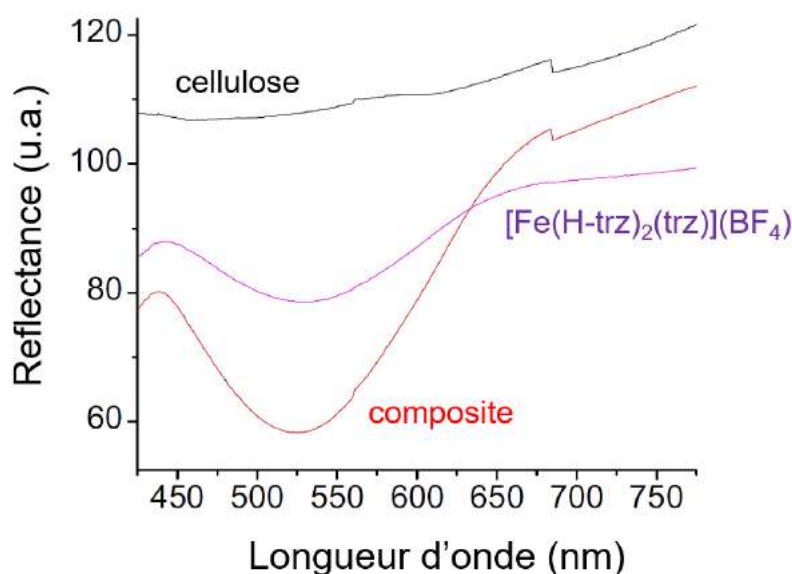


Figure III.11 – Spectre de réflectance UV diffuse des deux constituants et du papier composite

Pour quantifier la variation du changement de couleur (contraste) les coordonnées CIElab sont généralement utilisées. C'est un espace de couleur défini pour la caractérisation des couleurs de surface dans lequel trois grandeurs sont utilisées. La clarté L^* dépend de la luminance de la surface. Les deux paramètres a^* et b^* expriment l'écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté (figure III.12a). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau III.12a.

La valeur L^* de la cellulose pure (93.8) est proche du blanc (100) alors que cette valeur diminue dans l'état BS du composite à (81.9) ce qui indique une augmentation de la densité

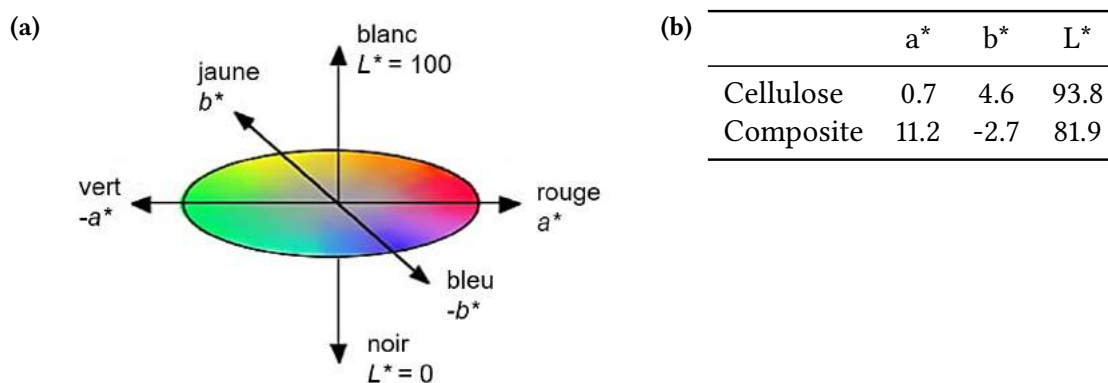


Figure III.12 – (a) Représentation schématique de l'espace 3D des coordonnées CIElab. (b) tableau des valeurs CIElab obtenue à température ambiante avec un instrument de test de couleur Elrepho (AB Lorentzen and Wettre).

optique. En considérant que la valeur pour le papier composite dans l'état HS est très proche de celle de la cellulose seule, cette différence définit le contraste d'impression du papier composite qui reste modéré, mais demeure facilement perceptible par l'œil humain. Le contraste de couleur (a^* , b^*) indique, comme attendu, un changement du jaune clair au violet. Un changement positif dans la direction de a^* indique un décalage vers la couleur rouge, alors qu'un changement négatif de la cellulose en valeurs de b^* représente un décalage vers le bleu. Ces résultats démontrent que le papier composite possède des propriétés satisfaisantes en terme de contraste et de couleur pour une application comme papier sans encre en utilisant un laser pour induire la TS.

La figure III.13 montre une impression réalisée avec un laser rouge (633 nm) focalisé et une table motorisée. Il a été possible d'imprimer des motifs avec une épaisseur de trait d'environ 150 μm et une précision de quelques micromètres. Le papier composite est conditionné à 20 °C (BS) et les motifs ont été imprimés avec un laser focalisé (a-c) ou bien en utilisant un timbre de forme carré préalablement chauffé (impression HS sur fond BS). Il est aussi possible d'imprimer en négatif, c'est à dire en imprimant BS (violet) sur fond HS (jaune) en utilisant un timbre froid (d). Le diamètre du spot laser pour les impression (a-b) est approximativement 8 μm avec une vitesse de balayage du laser de 10 $\mu\text{m s}^{-1}$. En changeant ces paramètres ainsi que la longueur d'onde du laser l'épaisseur de trait peut être modulée. Par la suite, l'effacement s'effectue en chauffant ou refroidissant l'ensemble de la feuille de papier composite. Comme attendu suite aux mesures de réflectance UV, le contraste obtenu est satisfaisant quel que soit l'état du papier initialement choisi (états HS ou BS).

Le papier composite est toujours stable après 9 mois de stockage dans des conditions ambiantes avec un thermochromisme restant intact. La figure III.14 présente des images d'impression sur fond HS (jaune) avant et après 275 cycles thermiques à l'air. Le papier composite subit un léger jaunissement correspondant au vieillissement naturel du papier de cellulose suite à une exposition à haute température. Les propriétés thermochromiques du papier sont

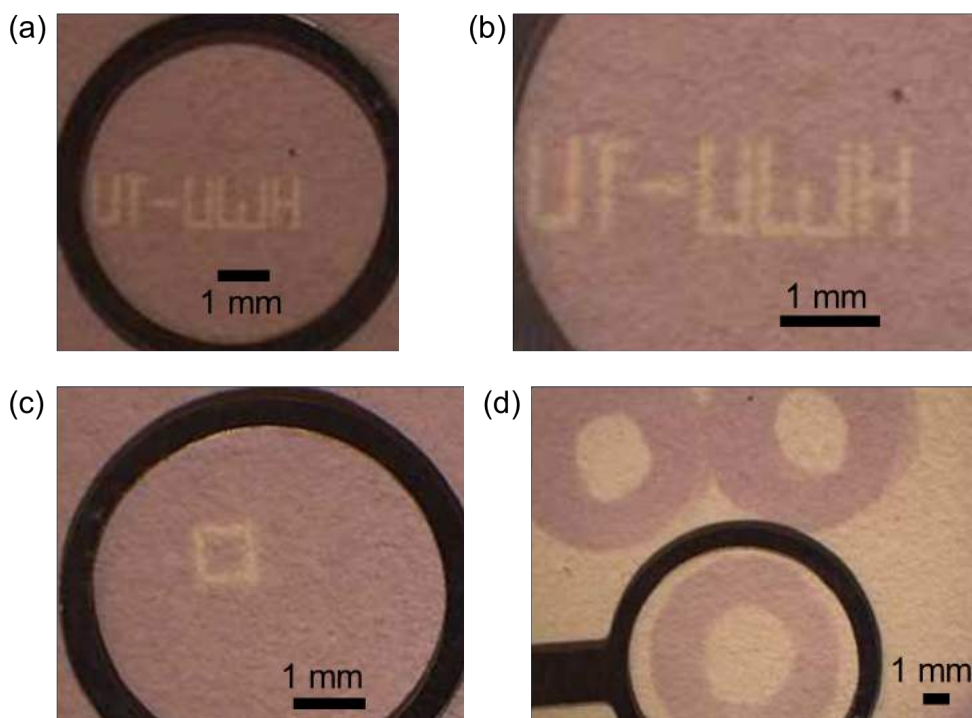


Figure III.13 – Impression sur le papier composite. (a-c) Impression avec un laser focalisé, (d) avec un timbre circulaire froid sur fond HS.

toujours présentes après 1000 cycles thermiques.

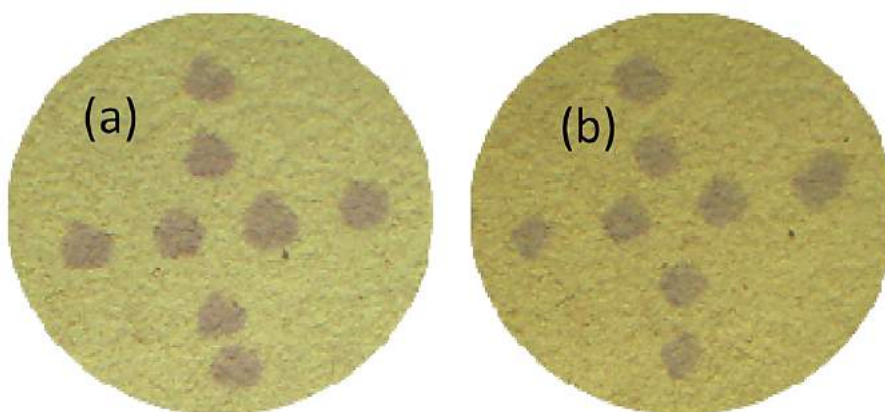


Figure III.14 – Image de microscopie (a) avant cyclage thermique et (b) après 275 cycles thermiques.

Dans cette étude, un papier composite de cellulose à base de complexe à TS a été synthétisé en utilisant un protocole proche de ce qui est utilisé dans l'industrie du papier. L'étude par analyse mécanique dynamique a permis de démontrer : d'une part un renforcement des fibres de cellulose suite à l'ajout de particules de complexes à TS ($E_{\text{cellulose}} = 0.6$ et $E_{\text{composite}} = 1.7$ GPa) et d'autre part une bistabilité des propriétés mécaniques du composite ($\Delta E' = 10\%$). Une preuve de concept de papier avec des propriétés réinscriptibles satisfaisantes exploitant le thermochromisme du complexe à TS a été également présentée.

Les perspectives de ces études sont pour les aspects mécaniques, d'étudier l'influence de la taille, de la morphologie et de l'orientation des particules à TS sur la variation des propriétés mécaniques du composite. Il est aussi possible de modifier le type de polymère de cellulose utilisé avec par exemple différentes cristallinités (matrices avec différentes rigidités).[237] Pour l'application en tant que papier réinscriptible la palette de couleur est restreinte au changement de couleur des complexes à TS dans notre cas violet \rightarrow blanc. Il serait possible d'utiliser des teintures dont la gamme d'absorbance permettrait d'obtenir de nouvelles combinaisons de couleur.[238] Pour finir une perspective générale évidente est l'utilisation de complexe avec des propriétés de transition de spin proche de la température ambiante.

III.2 Composite à base de complexes à transition de spin et de polymères électroactifs

Dans cette partie, des polymère électroactifs ont été associés à des complexes à TS dans le but de créer des synergies entre les deux constituants en raison du changement de volume du composé à TS.

III.2.1 Choix du polymère électroactif et du complexe à transition de spin

Le PVDF, polyfluorure de vinylidène est un fluoropolymère thermoplastique cristallin qui possède de nombreuses qualités : une haute rigidité, une résistance importante face aux hautes températures, ininflammable et résistant aux rayons ultra-violet. Il est déjà utilisé dans des systèmes industrialisés comme : les transducteurs audios [239], les jauges de déformation [240] ou bien encore en tant que membrane.[241] Le PVDF peut se présenter sous trois phases, selon la structure de la maille cristalline, une quatrième phase étant la phase amorphe (figure III.15) :

- α : phase apolaire de conformation en chaîne TGTG (T : conformation trans, G : conformation cis).
- β : phase apolaire de conformation TTTT.
- γ : phase polaire de conformation TTTGTTG obtenue par l'ajout d'un solvant polaire.

Dans la phase β , il possède d'excellentes propriétés piézoélectriques (polarisation électrique possible sous l'action d'une force mécanique) pyroélectrique (variation de polarisation électrique par un changement de température), et ferroélectrique (possédant une polarisation à l'état spontané qui peut être inversée par application d'un champ électrique et présentant un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué).

Deux stratégies sont principalement utilisées pour élaborer des films de PVDF cristallin. La première consiste à dépasser la température de fusion du PVDF (autour de 200 °C) et à le refroidir, ce qui permet la cristallisation du polymère (voie thermique). Des films peuvent aussi

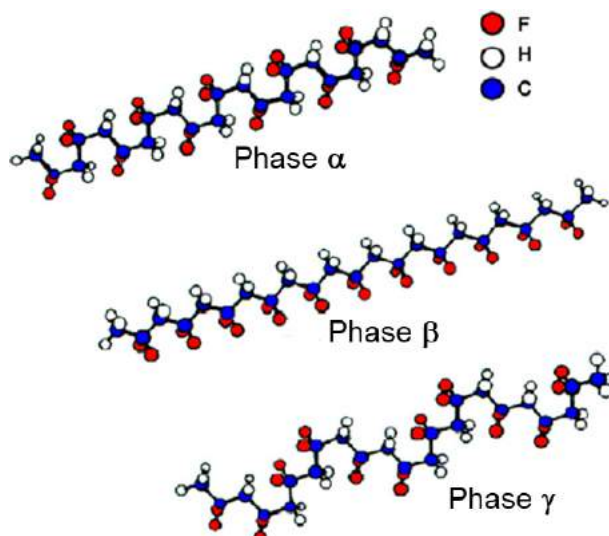


Figure III.15 – Représentation schématique des différentes structures cristallines du PVDF.

être obtenus par dissolution du PVDF dans un solvant approprié suivie d'une évaporation lente de celui-ci permettant la cristallisation du film (voie par solvant). Les bons solvants du PVDF sont les solvants polaires aprotiques comme le diméthylformamide (DMF), le diméthylformacétamide (DMA) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Nous avons choisi de préparer les échantillons de composite par la voie solvant car la température à atteindre autour de la température de fusion est assez proche de la température de dégradation thermique des complexes à TS (> 200 °C). La difficulté principale est d'obtenir des films cristallisés dans la phase β . En effet la voie par solvant donne un mélange de phase cristalline en fonction de la température à laquelle le solvant est évaporé et est majoritairement α . La technique habituellement utilisée pour convertir ces films dans la phase β est l'étirement du film sous champ électrique. L'alternative que nous avons choisie consiste à utiliser un copolymère P(VDF-TrFE) (70/30 % molaire, figure III.16a) qui présente en plus des propriétés électromécaniques supérieures une meilleure cristallinité (moins de phase amorphe) dans la phase β causée par l'ajout d'unités trifluoroéthylène (TrFE).

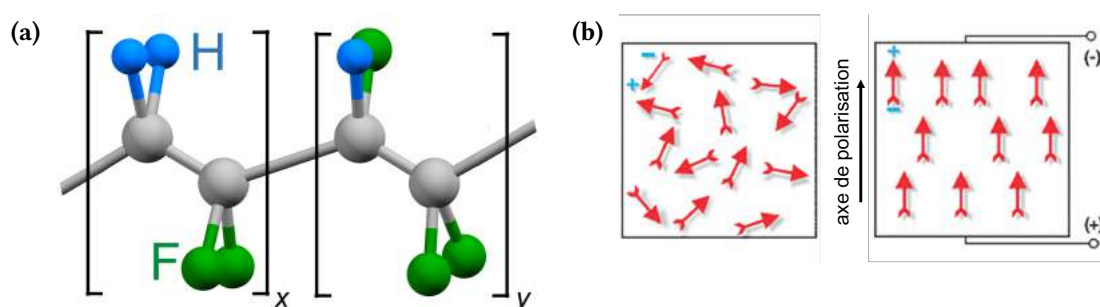


Figure III.16 – (a) Schéma du copolymère P(VDF-TrFE), (b) représentation schématique du processus de polarisation, les flèches symbolisent les domaines ferroélectriques.

Après sa préparation, le polymère possède une orientation aléatoire des domaines ferroélectriques comme indiqué sur la figure III.16b, la polarisation macroscopique initiale est

alors considérée comme nulle. De manière standard, le polymère est polarisé en appliquant un champ électrique sinusoïdal de l'ordre de la dizaine ou centaine de MV m^{-1} et le sens du champ dicte l'orientation des dipôles. Le P(VDF-TrFE) une fois polarisé à une gamme de température fonctionnelle relativement étroite entre $\approx 300\text{-}360\text{ K}$. En effet, ce polymère possède une température de Curie (T_c) proche de 360 K qui correspond à la température à laquelle se produit une transition de phase β ferroélectrique $\rightarrow \alpha$ paraélectrique. Une fois cette température atteinte, il y a une perte immédiate et irréversible de la polarisation associée à cette transition de phase réversible. Quant aux basses températures ($< 300\text{ K}$), le polymère subit des relaxations mécaniques dans cette région.[242, 243] Ces phénomènes contraignants restreignent les complexes à TS potentiellement utilisables. Cependant il est à noter que le changement de composition du polymère peut jouer sur la T_c et les propriétés diélectriques.[244]

Cette gamme de température exclut notamment le complexe $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ utilisé dans l'étude précédente. Il est bien connu que la dilution des complexes à TS par différents ligands, métaux et contre-ions (on parle alors "d'alliage") permet de jouer sur les propriétés de TS et en particulier, la température de transition de spin. Les complexes de Fe-triazole 1D avec un mélange de ligand de formule $[\text{Fe}(\text{R-trz})_{3-x}(\text{4-NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ sont une option intéressante car il est possible d'ajuster finement les températures de transition tout en conservant une transition abrupte avec une hystérèse. Nous avons sélectionné le complexe $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ avec des températures de transition autour de 333 K et une hystérèse de 13 K qui correspond bien à la fenêtre de stabilité en température du polymère.[245] Cette hystérèse est très avantageuse car elle permet de corrélérer plus facilement les changements des propriétés du composite avec la transition de spin. Ce complexe présente aussi l'avantage d'être stable dans le DMF, un des solvants du P(VDF-TrFE). Cette étude a été réalisée en collaboration avec Philippe Demont (CIRIMAT).

III.2.2 Préparation des échantillons

La synthèse des échantillons composites est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, nous réalisons la synthèse de nanoparticules du complexe à TS. Lors d'une deuxième étape, ces particules sont associées au polymère par dispersion. Enfin, des films macroscopiques sont réalisés par drop-casting.

III.2.2.1 Synthèse de nanoparticules du complexe à transition de spin

Nous avons synthétisé le complexe $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ en utilisant une stoechiométrie $2.7 : 0.3$ en 1,2,4-triazole et 4-amino triazole, respectivement. Pour obtenir des nanoparticules, une technique de synthèse avec des solutions fortement concentrées a été utilisée car elle permet d'obtenir des petites particules sans utiliser d'agent stabilisant qui pourrait avoir des effets inattendus et indissociables sur les propriétés du composite.

Mode opératoire : Synthèse du complexe $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 2 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (2 g, 6 mmol, 1 eq) sont ajoutés sous agitation à 2 cm^3 d'une solution aqueuse de 1,2,4-triazole (1.1 g, 16.2 mmol, 2.7 eq) et 4-NH₂-1,2,4-triazole (0.15 g, 1.8 mmol, 0.3 eq). Après 15 min d'agitation la suspension violette est centrifugée pendant 20 min à 13900 tr min⁻¹, lavée une fois avec de l'eau et une fois avec de l'éthanol puis la poudre obtenue est séchée sous vide (1.05 g, rdt 48 %). Compte tenu de la stœchiométrie initiale et sur la base des différentes analyses élémentaires et thermogravimétrie, nous proposons la formule suivante $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$. La présence du ligand triazole déprotoné (trz^-) est vérifiée par spectroscopie IR (*vide infra* figure III.32) et la proportion de 0.8 molécule d'eau par atome de fer est estimée par ATG (voir figure III.17). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_{9.3}\text{B}_{1.1}\text{F}_{4.4}\text{FeO}_{0.8}$: C, 19.14 ; H, 2.68 ; N, 34.59 ; Fe, 15.91 ; B, 3.59 %, trouvée : C, 18.77 ; H, 2.16 ; N, 33.35 ; Fe, 14.84 ; B, 3.23 %.

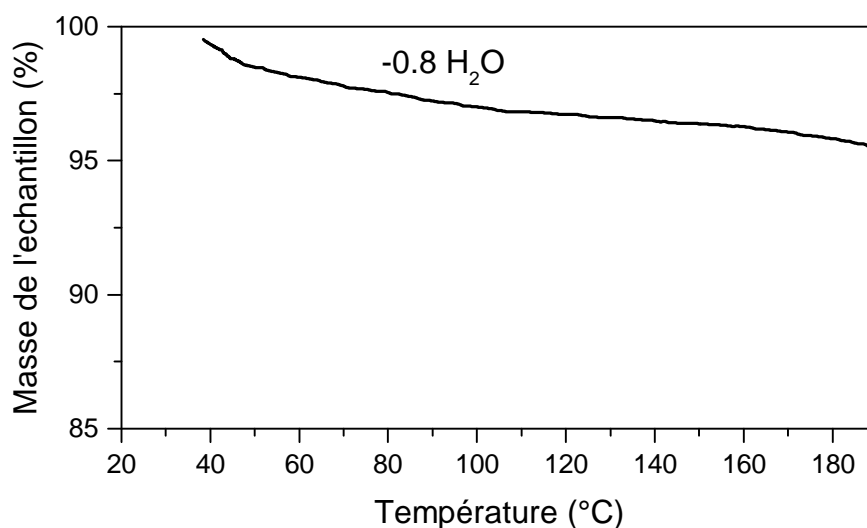
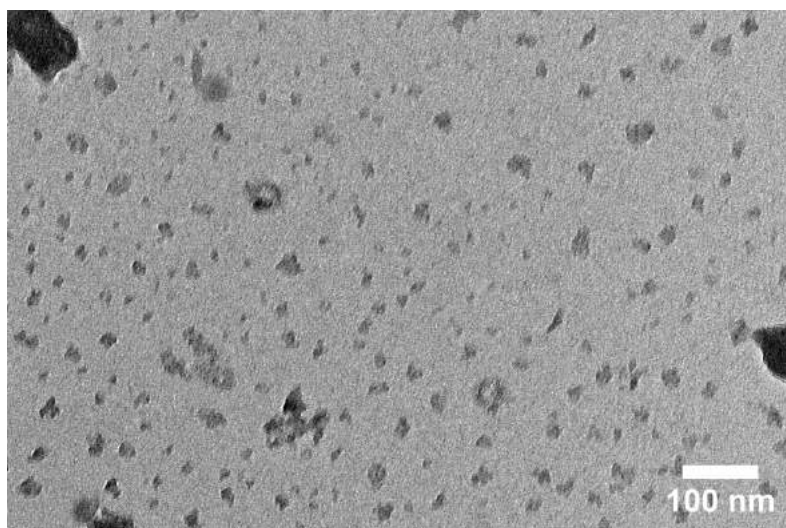


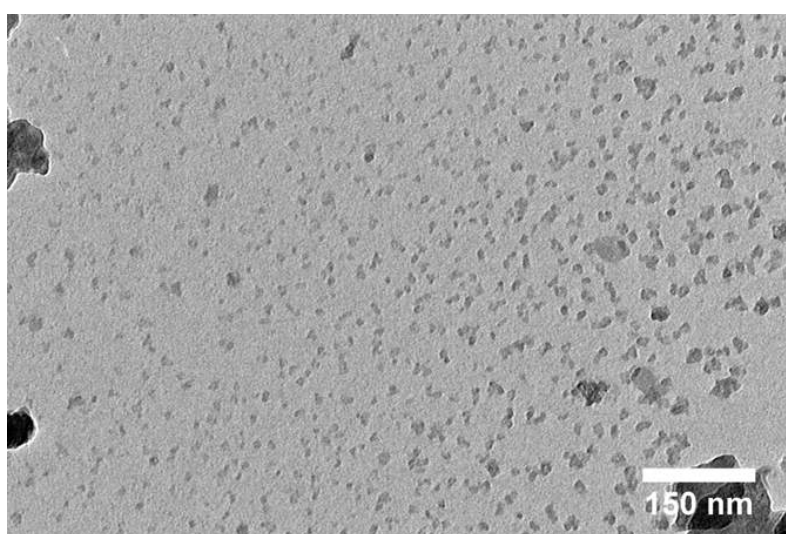
Figure III.17 – Analyse thermogravimétrique des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ montrant la perte de 0.8 molécule de H_2O enregistrée avec une vitesse de balayage de 10 K min⁻¹.

Les images MET des particules (figure III.18) montrent la présence de petite particules avec une distribution de taille de 20 ± 8 nm et aussi d'agrégats d'environ 100-300 nm. Il semblerait que les objets n'ont pas une morphologie très définie ce qui pourrait s'expliquer par la technique de synthèse. La figure III.19 présente les images MET des particules de complexes issues de la dissolution du composite dans le DMF et sont en accord avec les clichés initiaux des particules avec la présence néanmoins d'un plus grand nombre d'agrégats.

La figure III.20 montre le diffractogramme poudre des particules du complexe dans les états HS et BS. La transition de spin est clairement observable notamment les pics à 24 et 27 ° dans l'état BS sont déplacés à 23 et 25 ° dans l'état HS. Ce résultat est cohérent avec une étude précédente sur des nanoparticules préparées avec la technique des micelles inverses avec ce type de complexe.[245]



(a)



(b)

Figure III.18 – Images MET des nanoparticules de $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$.

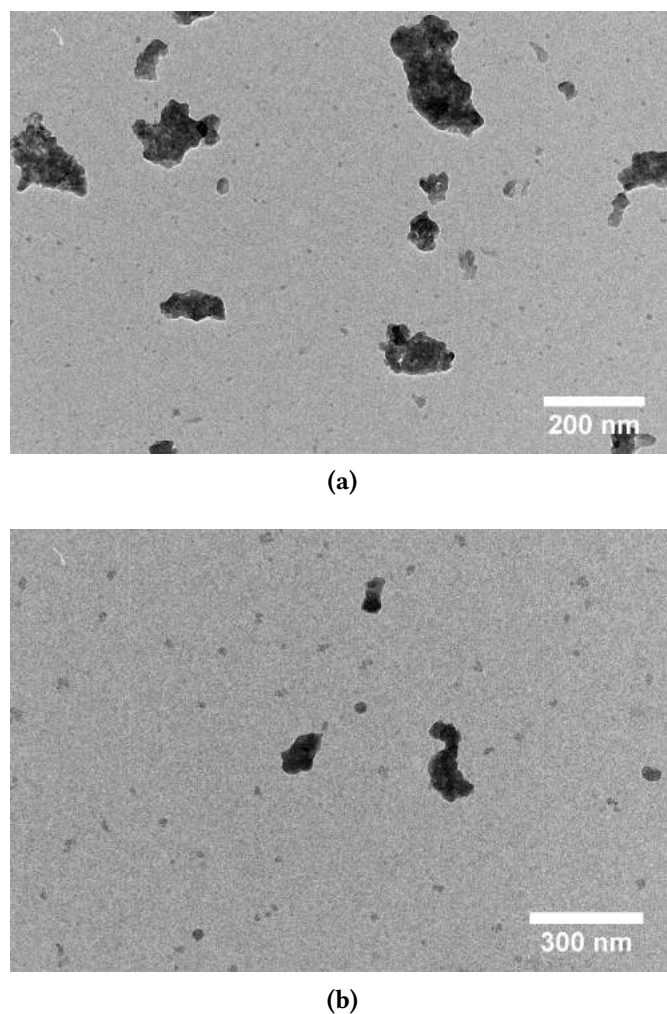


Figure III.19 – Images MET des nanoparticules de $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ après dissolution du composite.

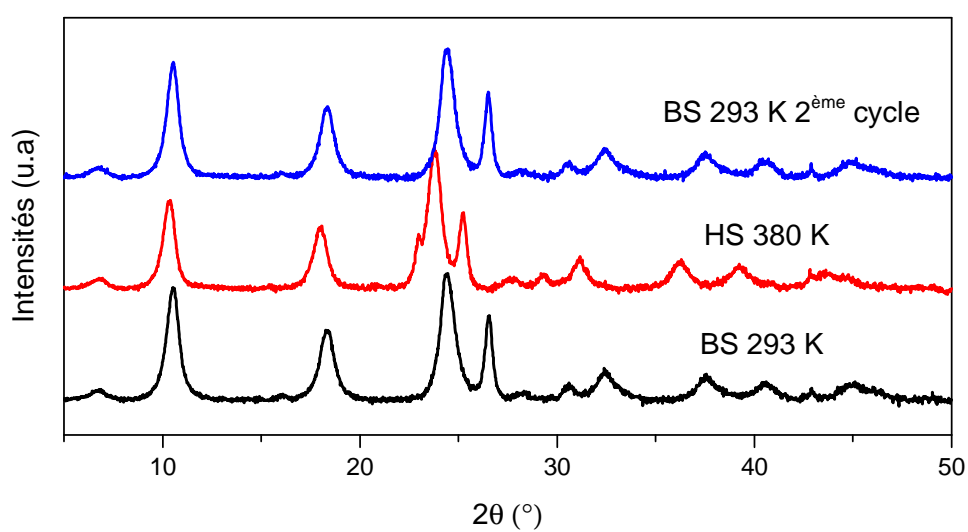


Figure III.20 – Diffractogrammes RX poudre de nanoparticules $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ dans les deux états de spin.

III.2.2.2 Préparation du composite P(VDF-TrFE)/transition de spin

De nombreux tests ont été effectués pour optimiser les paramètres de synthèse du matériau composite. Le but principal étant de maximiser la charge en complexe dans le composite tout en maintenant une homogénéité satisfaisante et en conservant de bonnes propriétés mécaniques. En effet, l'homogénéité et la stabilité mécanique sont des pré-requis essentiels pour pouvoir polariser les échantillons et ainsi utiliser ce composite pour des applications électromécaniques. D'une part, une augmentation de la charge en complexe dans le polymère augmente l'hétérogénéité du composite et, par conséquent, diminue la polarisation maximale que peut atteindre l'échantillon avant le claquage (rupture de l'échantillon). D'autre part, une charge trop faible en complexe diminue la magnitude des effets mécaniques pouvant être induits. Ainsi optimiser le composite est un compromis entre maximiser la proportion de complexe et conserver une polarisation acceptable.

Tout d'abord, des composites avec différentes charges massiques en complexe à TS jusqu'à 50 % ont été synthétisés. Nous avons pu observer que pour cette concentration le composite devient fragile avec de faibles propriétés mécaniques (figure III.21a). De la même manière, pour les concentrations entre 30-50 %, les échantillons sont peu homogènes avec la présence de gradients de concentration et d'agrégats visibles à l'œil nu (figure III.21b). Des films minces fins ($< 100 \mu\text{m}$) avec 12.5 % de complexe ont aussi été préparés pour voir si une diminution de la concentration améliore les propriétés mécaniques. Malheureusement, dans ce cas il est impossible de détacher les films du substrat de verre. En effet, il apparaît que le changement de volume associé à la TS (contraction lors du passage de HS à BS) dans le composite facilite la séparation du composite et du substrat de verre. Il semblerait qu'avec des charges faibles cet effet bénéfique disparaisse.

Un pourcentage massique de 25 % a donc été choisi pour le complexe comme compromis pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques, une bonne homogénéité et observer du mieux possible l'effet du complexe à TS sur le polymère électroactif.

Pour disperser les particules dans le matériau composite, différentes techniques ont été utilisées : l'ajout des particules au polymère dissout au préalable sous agitation ou l'utilisation de mortier pour pulvériser les agrégats suivie de l'addition de la solution de polymère. Finalement le meilleur résultat a été obtenu en soniquant les particules dans le solvant (DMF) avant d'ajouter le polymère.

Le contrôle de l'épaisseur du film s'effectue en ajustant la viscosité (concentration en P(VDF-TrFE)) au moment du dépôt sur le substrat en choisissant une quantité de solvant appropriée. En utilisant 1.5 cm^3 de DMF (240 mg cm^{-3} de P(VDF-trFE) dans le DMF) nous obtenons des films de $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur, avec 2.25 cm^3 de DMF (160 mg cm^{-3}) des films d'environ $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur et avec 3 cm^3 (120 mg cm^{-3}) des films de $65 \mu\text{m}$. Ces derniers présentent une très bonne homogénéité mais sont trop fragiles pour être polarisés (figure III.21c). La concentration 240 mg cm^{-3} a été choisie car elle présente un bon compromis entre épaisseur et stabilité

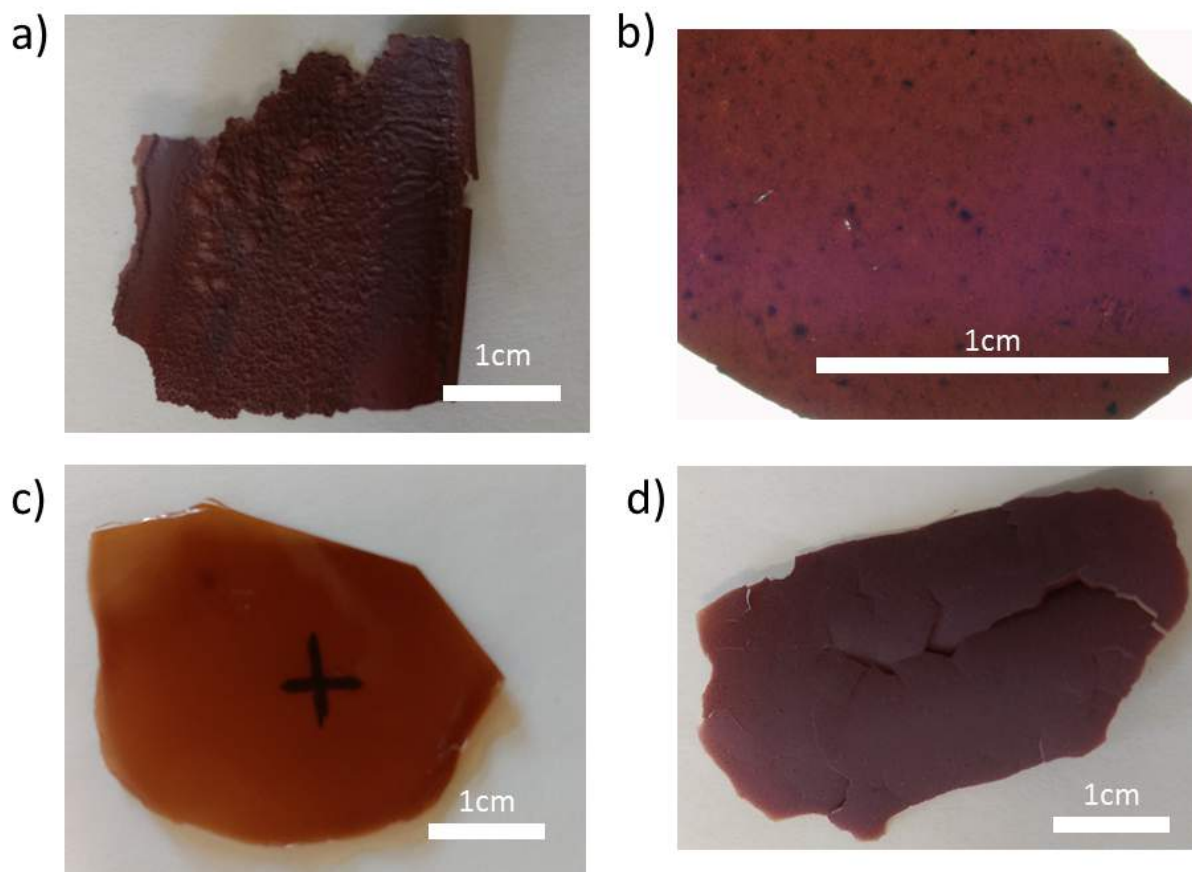


Figure III.21 – Images de films composites issus de différentes synthèses. (a) Film composite avec une charge en masse de 50 % (b) Film composite avec une charge en masse de 40 % en nanoparticules de complexe à TS. (c) Film composite de 65 μm d'épaisseur (25 %). (d) Film composite fragile suite à un recuit à 130 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h (25 %).

mécanique.

Un autre facteur devant être considéré est la température de cristallisation qui correspond à la température à laquelle le DMF est évaporé et la température de recuit thermique après cristallisation. L'utilisation d'un recuit permet d'améliorer la cristallinité et donc les propriétés électromécaniques.[246] Un recuit à 130 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h rend l'échantillon plus fragile qui se brise lors de la polarisation (figure III.21d). En compilant une série d'expériences, le mode opératoire suivant permettant d'obtenir des échantillons de composite remplissant tous les pré-requis initiaux a été dégagé :

Mode opératoire : Synthèse du composite P(VDF-TrFE)/[Fe{(H-trz)₂(trz)}_{0.9}(NH₂-trz)_{0.3}](BF₄)_{1.1} · 0.8 H₂O. 120 mg du complexe [Fe{(H-trz)₂(trz)}_{0.9}(NH₂-trz)_{0.3}](BF₄)_{1.1} · 0.8 H₂O ont été soniqués dans le DMF (1.5 cm³) jusqu'à ce qu'une suspension homogène soit obtenue. Des pastilles du copolymère P(VDF-trFE) (70-30 % mol, Piezotech™) ont été broyées finement et ajoutées à la suspension (360 mg) pour obtenir un pourcentage massique de 25 % en complexe à TS. Le mélange est ensuite chauffé à 60 $^{\circ}\text{C}$ sous agitation modérée. Après 2 h, la suspension visqueuse de couleur

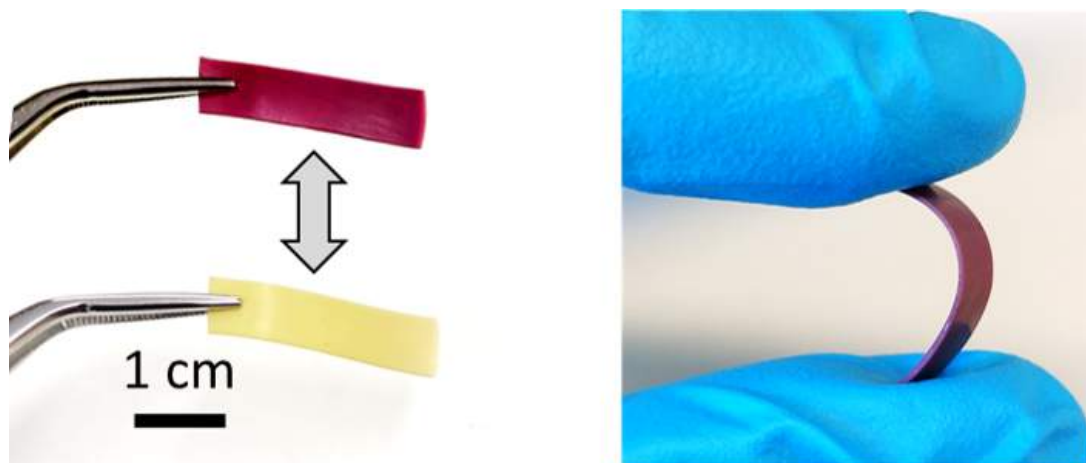


Figure III.22 – (à gauche) Photo illustrant le thermochromisme du composite à température ambiante (BS violet) et 80°C (HS jaune pâle). (à droite) photo illustrant la flexibilité et la bonne tenue mécanique du film composite optimisé.

violette est déposée sur une lame de microscope et chauffée dans un four à 100°C pendant 2 h. Le film composite résultant est détaché avec attention lors de son refroidissement. L'analyse ICP de l'échantillon digéré par l'eau régale donne un pourcentage massique de Fe de 4.08 % ce qui correspond à un pourcentage massique de 24.7 % de complexe dans le composite. La figure III.22 présente des images du film découpé montrant un thermochromisme prononcé et des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour démontrer la versatilité de cette approche, nous avons aussi préparé de manière identique des composites à base de PVDF, en remplaçant le polymère (P(VDF-TrFE)) par le PVDF ($M_n = 16\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich™). Un composite avec un complexe à TS différent a aussi été préparé en utilisant le complexe moléculaire $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (synthétisé de manière identique au chapitre 2) dans le (P(VDF-TrFE)). Cette fois le solvant 2-butanone (MEK) a été utilisé à cause de la faible stabilité du complexe dans le DMF.

Mode opératoire : 80 mg du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (25 % massique) sont dispersés dans 1.6 cm³ de 2-butanone par sonication puis le P(VDF-TrFE) (240 mg) est ajouté. Le mélange est chauffé par la suite à 60 °C sous agitation modérée pendant 2 h. La suspension visqueuse est ensuite déposée sur une lame de microscope, chauffée à 50 °C pendant 30 minutes et le film obtenu subit un recuit thermique à 130 °C pendant 2 h.

III.2.3 Morphologie des échantillons

La morphologie et l'homogénéité des échantillons composites ont été vérifiées par MEB et AFM. La préparation des échantillons pour la microscopie MEB est importante et peut avoir un impact sur l'authenticité des images. Tous les échantillons ont été métallisés avec du Pt. La figure III.24 présente des images provenant d'un échantillon ayant subi une cristallisation et un recuit pendant 2 h à 100 °C. L'échantillon a été coupé avec des ciseaux et nous observons

sa tranche. L'échantillon présente une bonne homogénéité avec des particules de complexe dispersées autour des fibres du polymère qui semblent être étirées par la découpe au ciseau. La figure III.25 montre des images du même échantillon mais qui a été cassé manuellement laissant les fibres du polymère intactes. Le composite est aussi homogène avec les fibres qui sont cette fois connectées et les particules réparties autour. Les clichés de la figure III.26 correspondent à un échantillon préparé de manière similaire (cassé manuellement) mais avec cette fois un recuit pendant une nuit à 140 °C. Ce recuit permet normalement d'améliorer la cristallinité et donc les propriétés électromécaniques du composite. Cependant, nous pouvons observer que l'échantillon est devenu fragile. En effet, les images du composite après ce recuit présentent des fibres fissurées. Sur tous ces clichés, la taille des particules de complexes à TS semble être d'environ 30 nm avec la présence d'agrégats plus larges de 100-200 nm ce qui est cohérent avec l'analyse MET initiale.

La figure III.23a montre une image AFM de la topographie enregistrée en mode "tapping" de la surface d'un échantillon de composite après un recuit de 2 h à 100 °C. Il est possible d'observer la présence de particules en surface en regardant le profil de hauteur. L'image correspondant à la phase, figure III.23b donne une indication de la différence de rigidité entre le polymère et le complexe. Ainsi, les particules de complexe étant plus rigides, il y a un bon contraste avec le polymère. Il semblerait lorsque l'on compare ce résultat avec les clichés MEB que l'échantillon soit moins homogène en surface qu'entre les fibres.

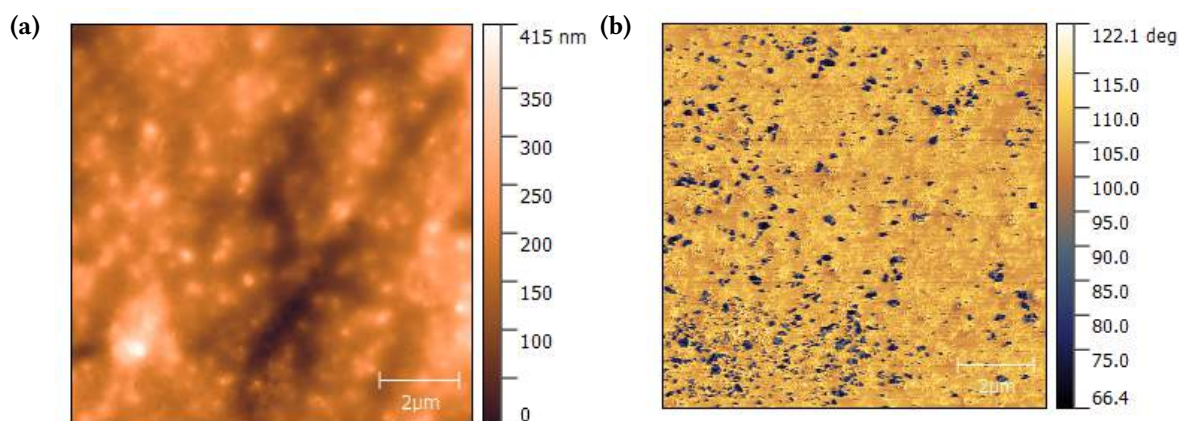
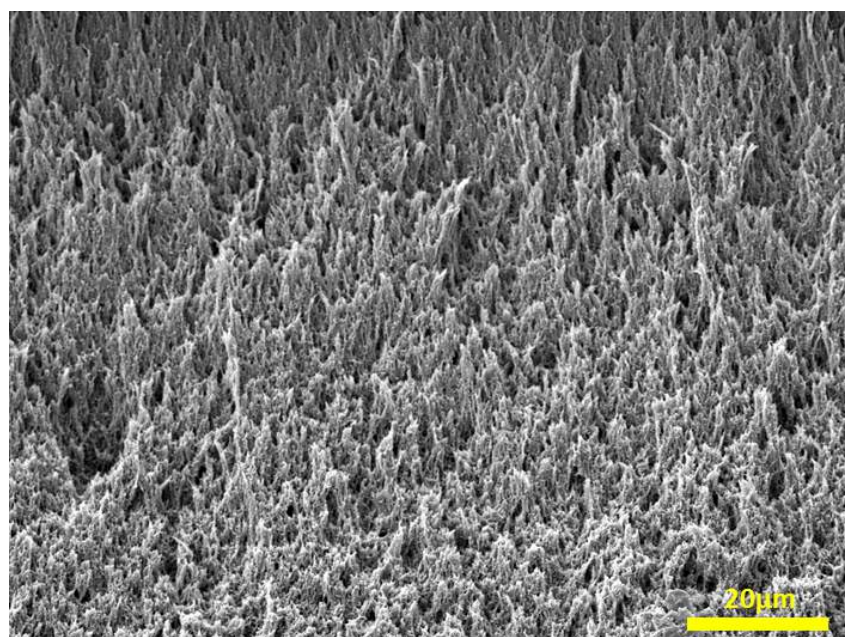
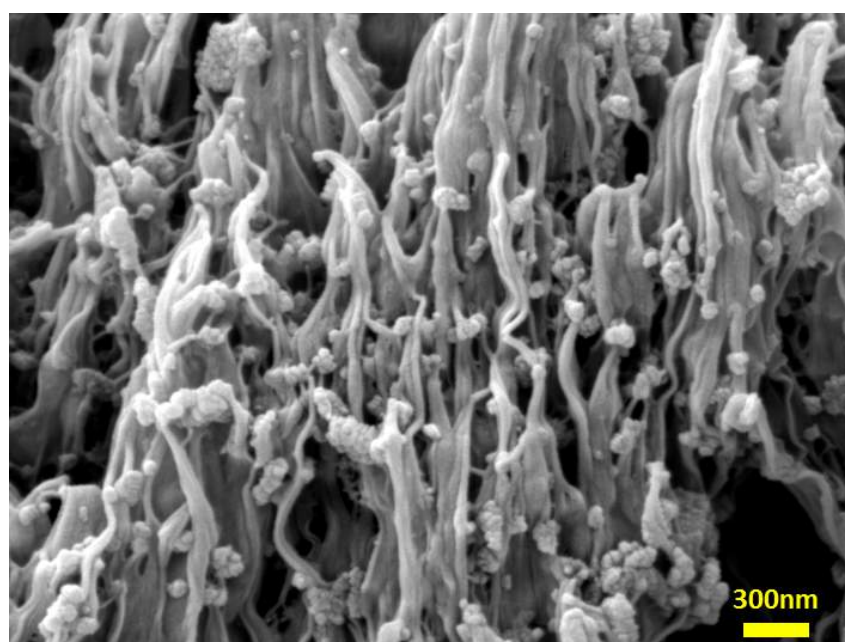


Figure III.23 – Images AFM. (a) Topographie de la surface du composite. (b) Image de phase.

Une analyse dispersive en énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage a aussi été effectuée. Malheureusement, la précision ne permet pas d'obtenir un spectre pour une particule ou une fibre de polymère isolée. Cependant en sélectionnant des zones plus larges de façon aléatoire nous avons pu obtenir le pourcentage massique moyen de fer qui est d'après cette analyse de 6.3 % et est un peu plus élevé en comparaison avec l'analyse ICP (4.08 %) plus précise.

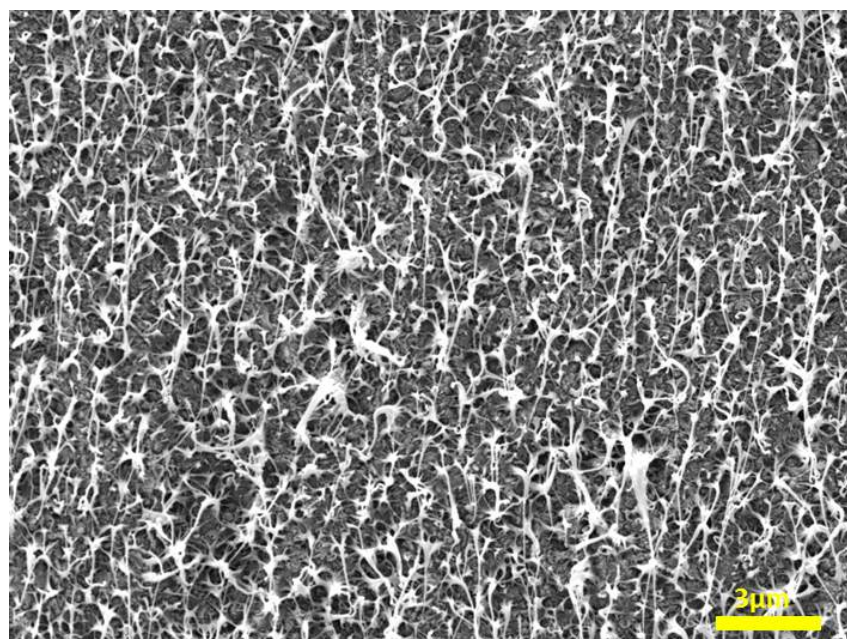


(a)

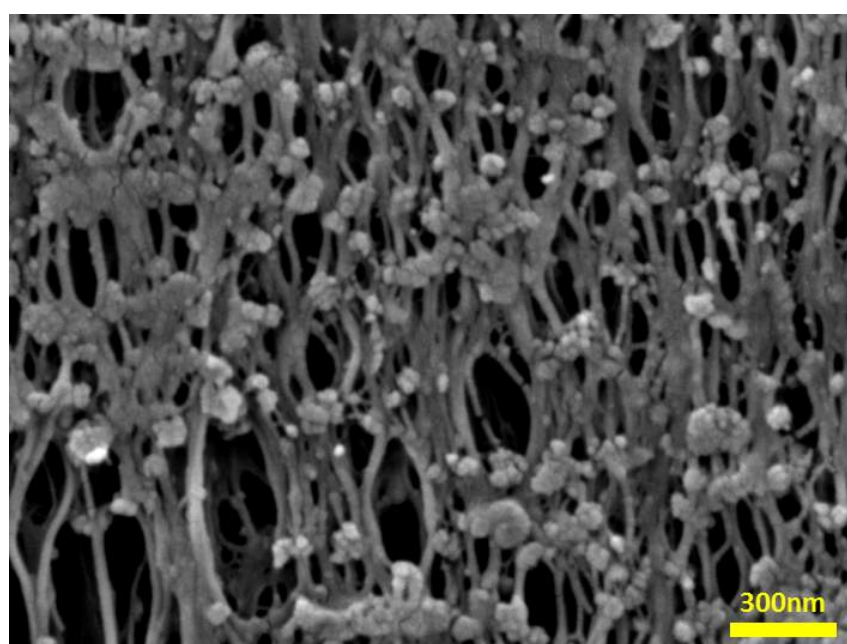


(b)

Figure III.24 – Images MEB du film composite $P(\text{VDF-TrFE})/[\text{Fe}(H - \text{trz})_2(\text{trz})_{0.9}(\text{NH}_2 - \text{trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ découpé au ciseau après un recuit de 2 h à 100 °C.

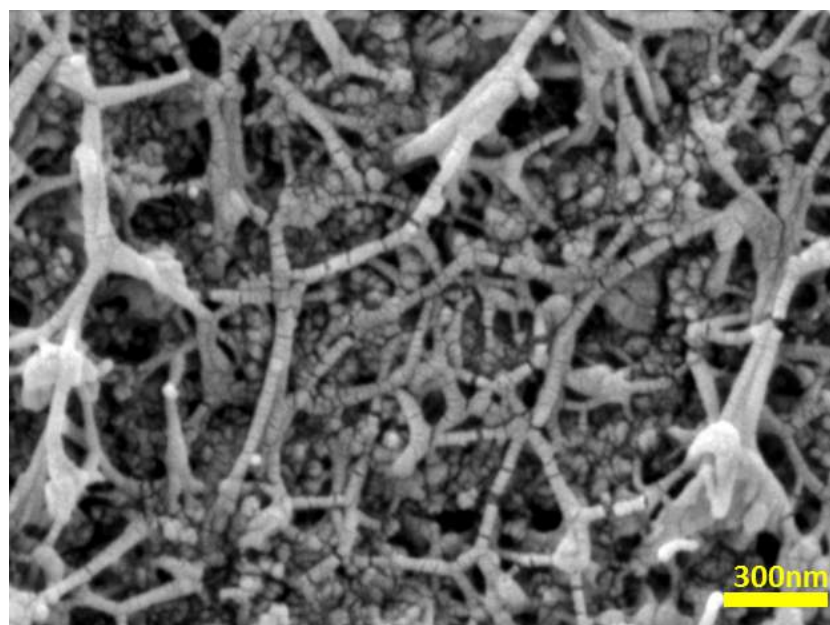


(a)

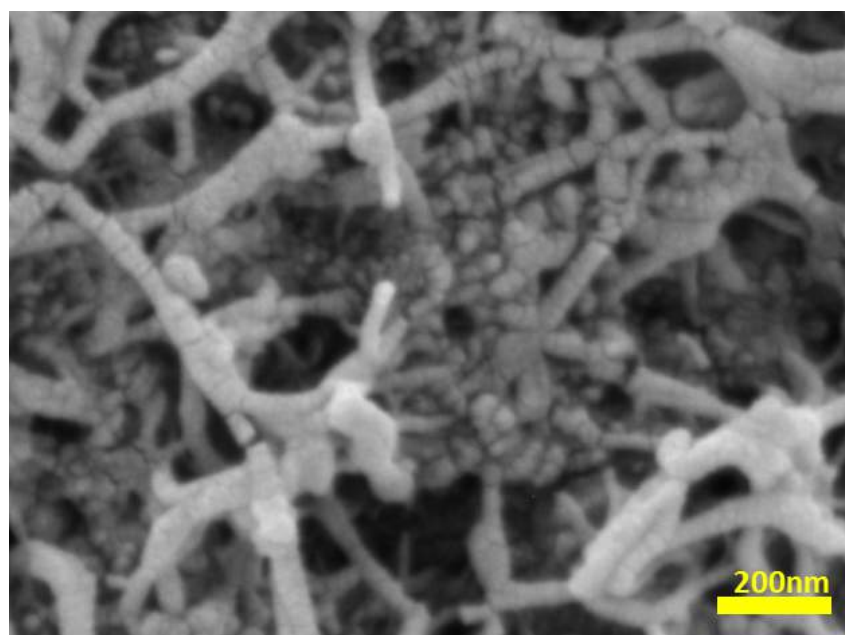


(b)

Figure III.25 – Images MEB du film composite $P(\text{VDF-TrFE})/[\text{Fe}(H - \text{trz})_2(\text{trz})_{0.9}(\text{NH}_2 - \text{trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ cassé manuellement après un recuit de 2 h à 100 °C.



(a)



(b)

Figure III.26 – Images MEB du film composite $P(\text{VDF-TrFE})/[\text{Fe}(\text{H} - \text{trz})_2(\text{trz})_{0.9}(\text{NH}_2 - \text{trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ cassé manuellement après un recuit une nuit à 140 °C.

III.2.4 Propriétés de transition de spin

La figure III.27a représente la variation de la susceptibilité magnétique des particules du complexe en fonction de la température. La transition de spin est abrupte et reproductible après un premier cycle thermique avec $T_{1/2}^{\uparrow} = 336$ K et $T_{1/2}^{\downarrow} = 329$ K et une largeur d'hystérèse de 7 K. L'allure de la courbe lors du premier cycle est différente par rapport au cycle suivant pour le complexe à TS seul et également pour le composite. Cet effet, souvent observé pour cette famille de complexes à TS, peut être attribué à une perte de solvant et/ou un changement de morphologie.[231] Pour cette raison, l'étude des propriétés physiques du composite a été effectuée après un premier cycle thermique, à moins que le contraire ne soit mentionné. La mesure de la susceptibilité magnétique du composite indique la présence d'une transition de spin avec $T_{1/2}^{\uparrow} = 340$ K et $T_{1/2}^{\downarrow} = 327$ K. La largeur de l'hystérèse est de 13 K pour le composite ce qui est plus large que celle observée pour les particules seules (7 K). Ce résultat est probablement dû à un effet de confinement élastique causé par la matrice sur le matériau à TS mais d'autres hypothèses sont possibles.[86, 87] Les valeurs de susceptibilité magnétique molaire ont pu être déterminées en utilisant le pourcentage de fer obtenu par analyse ICP. Les valeurs de $\chi_M T$ mesurées dans l'état BS et HS montrent que le complexe est intact dans le composite malgré le processus d'élaboration (absence d'oxydation).

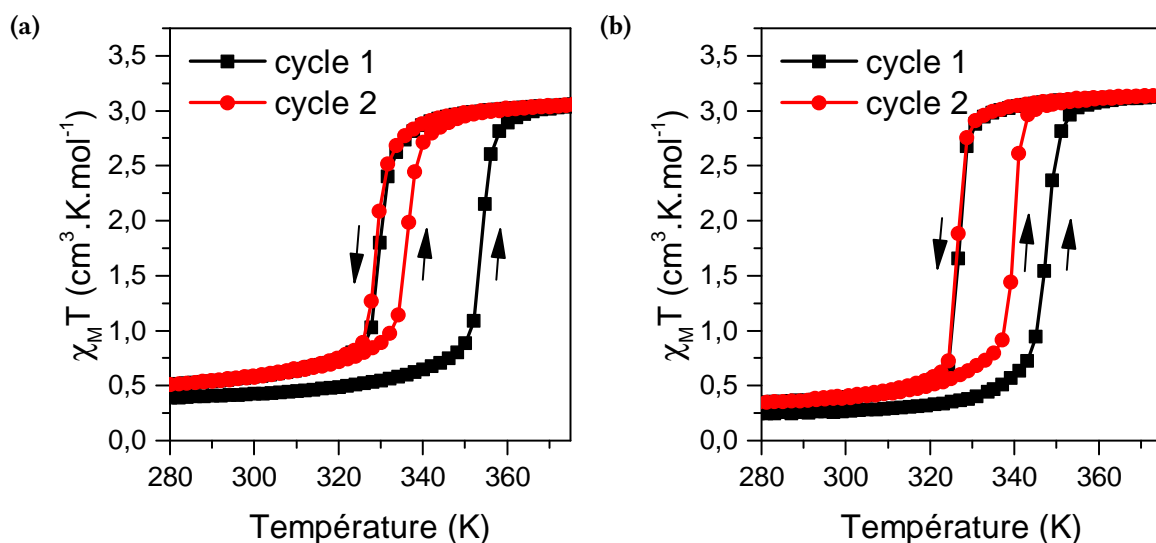


Figure III.27 – Propriétés de transition de spin. Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire (a) des nanoparticules du complexe, (b) du composite P(VDF-TrFE)/nanoparticules à TS.

La figure III.28 représente la dépendance en température de la réflectivité optique d'un échantillon polarisé (16 MV m^{-1}) du composite. Lors du premier chauffage (courbe noire), il y a une transition à 352 K en accord avec la mesure de susceptibilité magnétique puis une augmentation autour de 384 K. Cette dernière peut être associée à la dépolarisation irréversible de l'échantillon après avoir atteint la température de Curie qui s'accompagne d'un changement visible de la rugosité de la surface. Le refroidissement montre également les deux phénomènes

avec un décalage de la T_c . Lors du deuxième cycle, nous observons les mêmes singularités avec un décalage cette fois ci de la $T_{1/2}^\uparrow$.

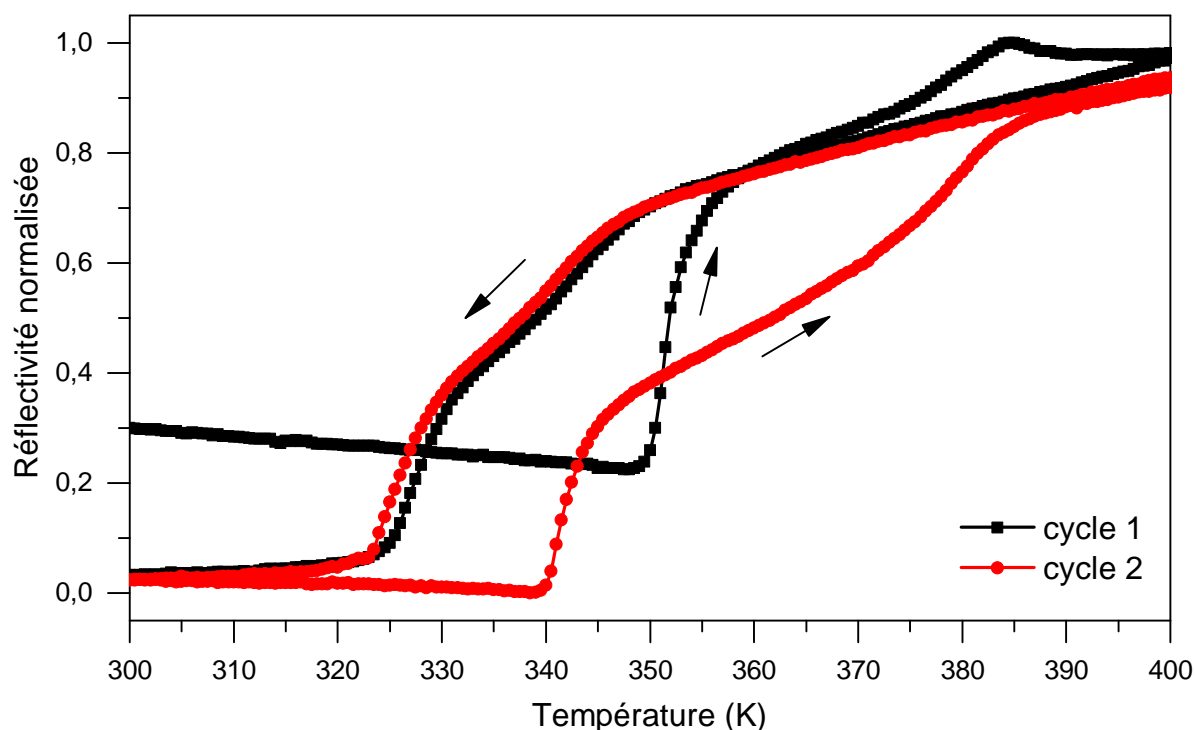


Figure III.28 – Variation thermique de la réflectivité optique du composite enregistrée avec une vitesse de balayage de 2 K min^{-1} .

Pour essayer de mieux différencier ces phénomènes (TS, et transition de Curie) nous avons considéré indépendamment la réflectivité optique pour les différents canaux de couleur (rouge, vert et bleu) pour les deux cycles thermiques (figure III.29). La comparaison de ces courbes montre que la réflectivité peut varier dans un sens ou dans l'autre en fonction du canal de couleur et que certains phénomènes autour de 380 K sont irréversibles ce qui explique aussi l'ouverture du premier cycle thermique quelle que soit la couleur. La figure III.30 correspond à la réflectivité optique du canal bleu. Ce canal permet de bien distinguer les contributions de la transition de spin de celles associées au polymère sur la courbe de réflectivité optique du composite. En effet, la transition de spin de l'état BS vers HS s'accompagne lors du chauffage d'une diminution de la "réflectivité bleu" correspondant à la partie abrupte de la courbe figure III.30 alors que les phénomènes structuraux associés à la température de Curie (la transition du polymère $\alpha \rightarrow \beta$ et la dépolarisation) s'accompagnent d'une augmentation de la réflectivité.

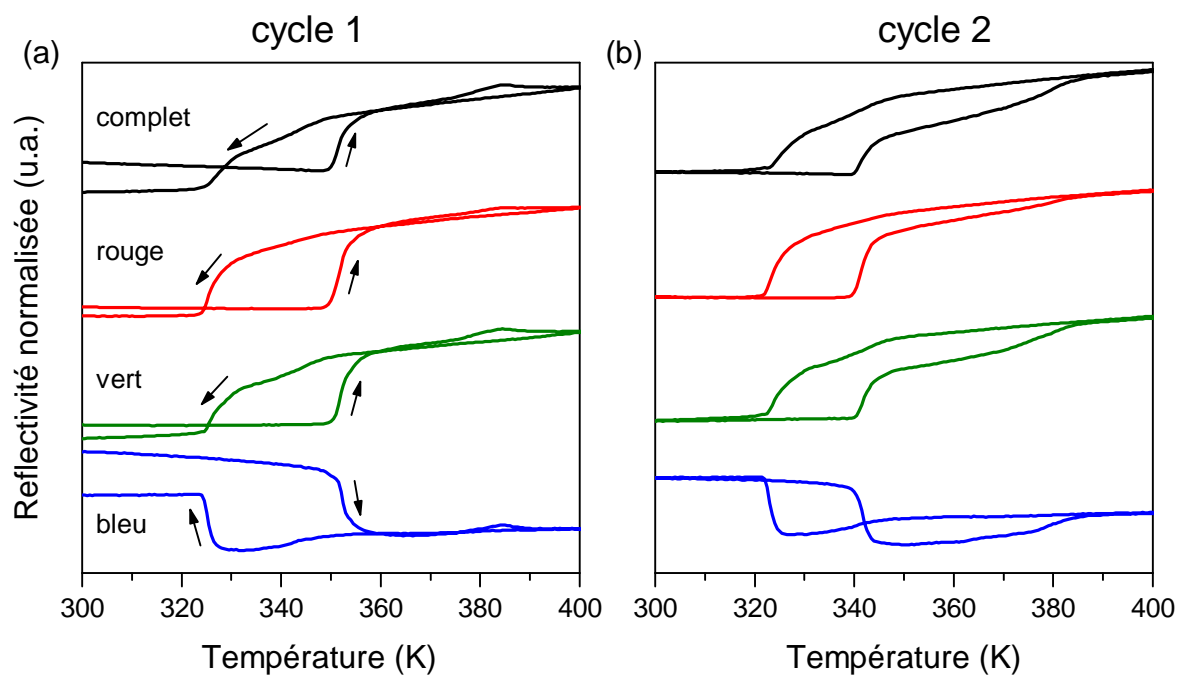


Figure III.29 – Variation thermique de la réflectivité optique du composite décomposée en différents canaux, rouge vert et bleu (deux cycles thermiques consécutifs).

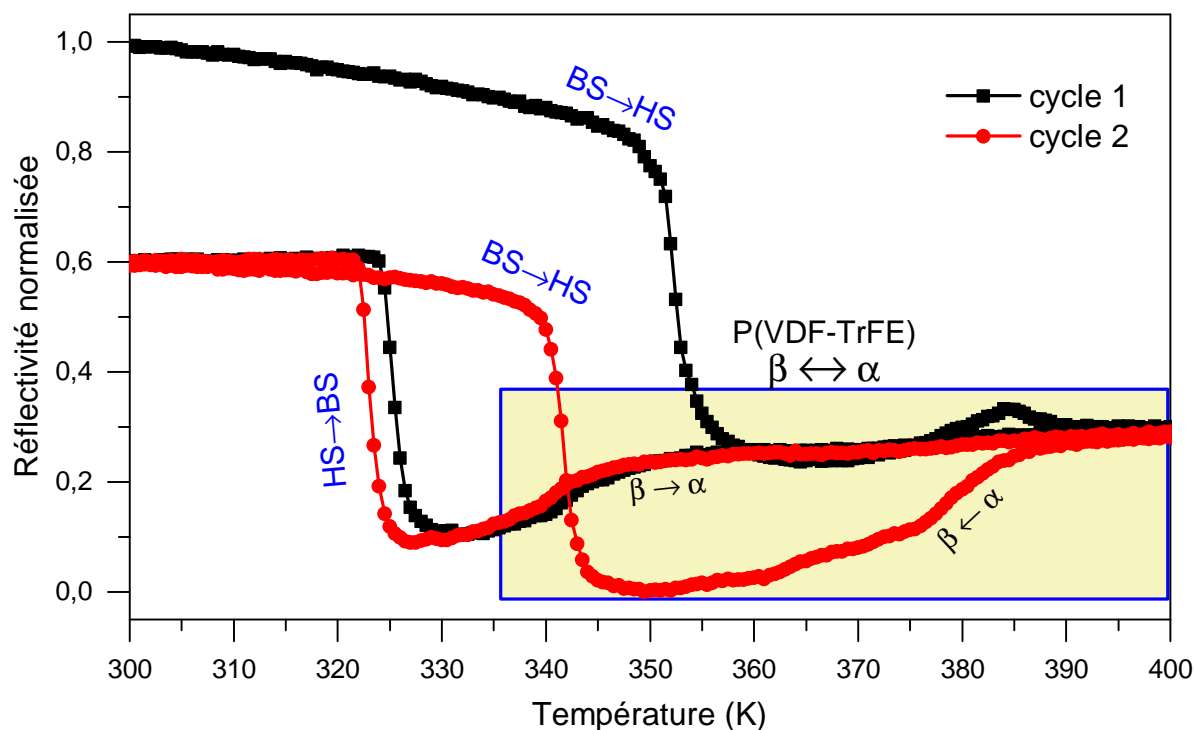


Figure III.30 – Dépendance en température de la réflectivité optique du canal bleu pour le matériau composite.

La figure III.31 regroupe les spectres Raman des particules du complexe, du P(VDF-trFE) et du matériau composite. Le spectre du composite figure III.31c correspond à une superposition du spectre des particules de complexe (figure III.31a) et du polymère (figure III.31b). A 293 K, le composite est dans l'état BS et le spectre présente les pics caractéristiques bien connus du

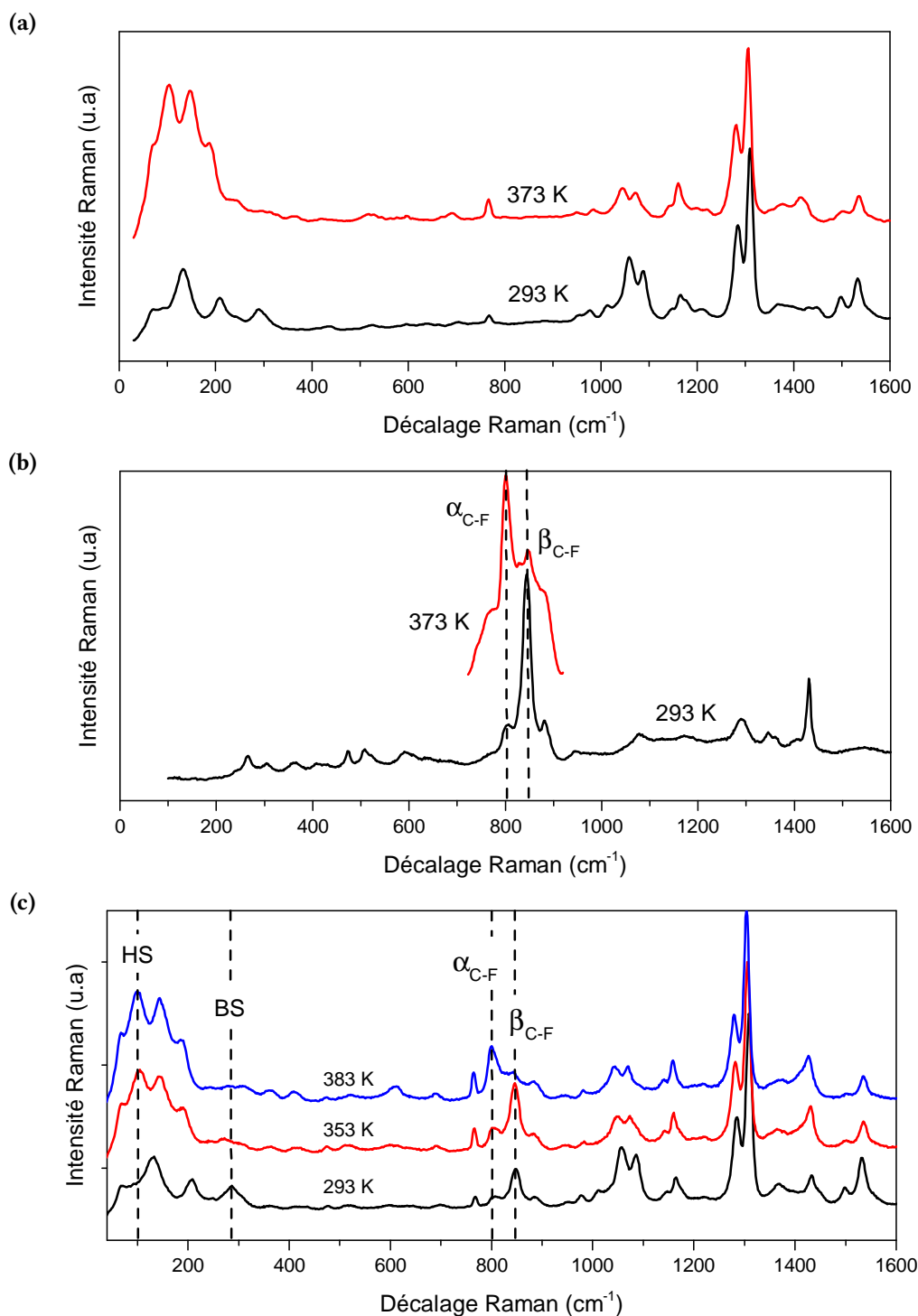


Figure III.31 – Spectres Raman enregistrés à 293, 353 et 383 K pour (a) le complexe à TS (b) le P(VDF-TrFE) et (c) le composite.

complexe à TS : 131, 207 et 288 cm^{-1} . [228] De plus, le pic Raman de la phase β du polymère (majoritaire) peut être observé à 840 cm^{-1} . Lorsque la température est augmentée au dessus de 340 K, l'intensité des modes BS diminue alors que ceux des modes HS apparaissent à 103, 144 et 190 cm^{-1} . Au delà de 360 K, l'intensité du pic associé à la phase β ferroélectrique du polymère diminue alors que celle de la phase paraélectrique α augmente à 794 cm^{-1} .

Les spectres FTIR du complexe, du polymère et du composite ont été enregistrés à température ambiante (figure III.32). De manière identique au spectre Raman, le spectre du composite

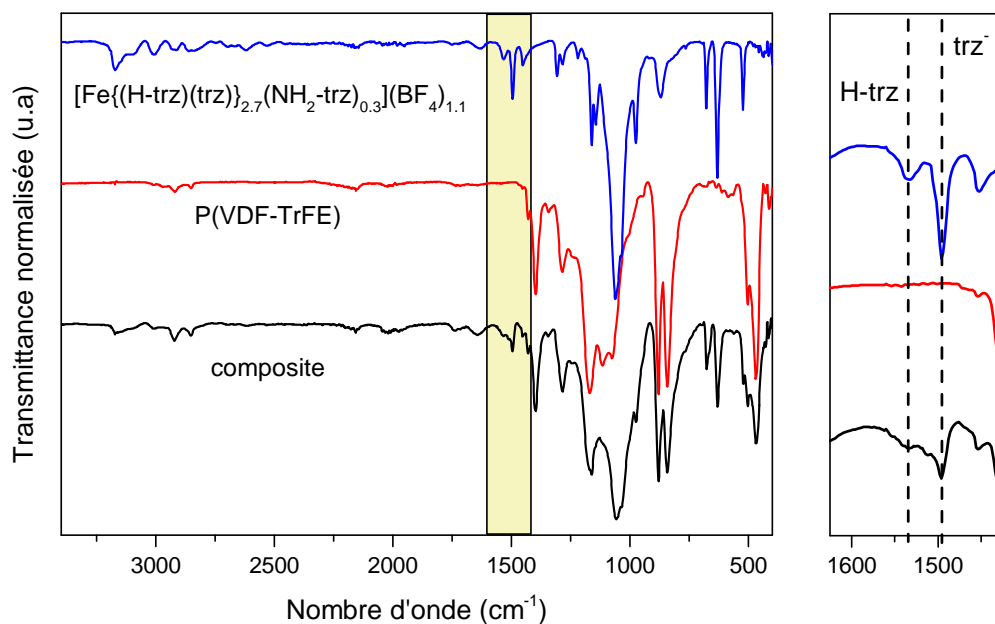


Figure III.32 – Spectres FTIR enregistrés à 293 K pour le complexe $[\text{Fe}\{(\text{H-trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$, le P(VDF-TrFE) et le composite. Le spectre à droite correspond à un agrandissement de modes correspondants aux ligands triazoles.

correspond à une superposition des spectres du complexe et du polymère. Par ailleurs, cette analyse permet de confirmer la formule brute des particules du complexes et d'écarter les différentes compositions possibles. [226] En effet le mode correspondant au ligand triazole déprotoné (trz^-) est présent à 1497 cm^{-1} à la fois pour les particules seules et dans le composite et il en va de même pour le mode du triazole protoné (H-trz) à 1536 cm^{-1} .

Une étude calorimétrique a été effectuée pour contrôler l'intégrité de la matrice polymérique et pour voir si celle-ci a un effet sur les valeurs thermodynamiques des particules de complexe à TS. La figure III.33a correspond au thermogramme des particules de complexe et indique la présence des pics endo- et exothermique associés à la TS à 334 K et 318 K, respectivement, avec une enthalpie moyenne $\Delta H = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ et une entropie moyenne $\Delta S = 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$. La figure III.33b représente le thermogramme du P(VDF-TrFE) lors du chauffage et du refroidissement. Les larges pics à 360 et 335 K pour le chauffage et le refroidissement, respectivement, correspondent à la transition de Curie réversible du polymère (transition ferro-

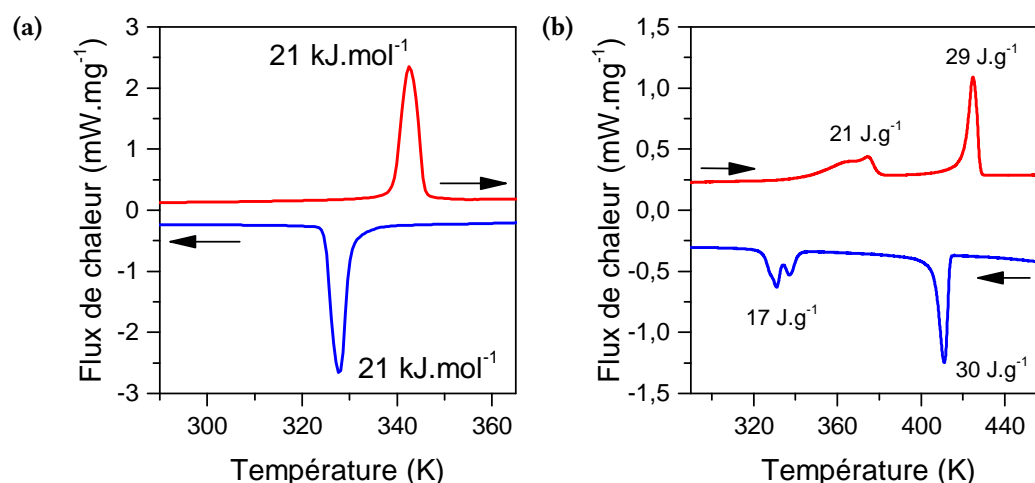


Figure III.33 – Courbes de DSC (a) du complexe à TS et (b) du polymère P(VDF-TrFE) enregistrées avec une vitesse de balayage de 5 K min⁻¹.

vers paraélectrique en mode chauffage) qui présente aussi une hystérèse. Les pics à 430 (29 J.g⁻¹) et 410 K (21 J.g⁻¹) correspondent à la température de fusion du polymère. Les valeurs d'enthalpie associées à ces transitions sont en accord avec celles de la littérature [247, 248] qui sont généralement exprimées en enthalpie massique car la masse molaire du polymère n'est pas exactement connue.

La figure III.34 présente le thermogramme de l'échantillon composite qui comme pour les spectroscopies vibrationnelles correspond bien à une superposition des thermogrammes du complexe et du polymère. Les valeurs d'enthalpies associées à la transition de spin du complexe

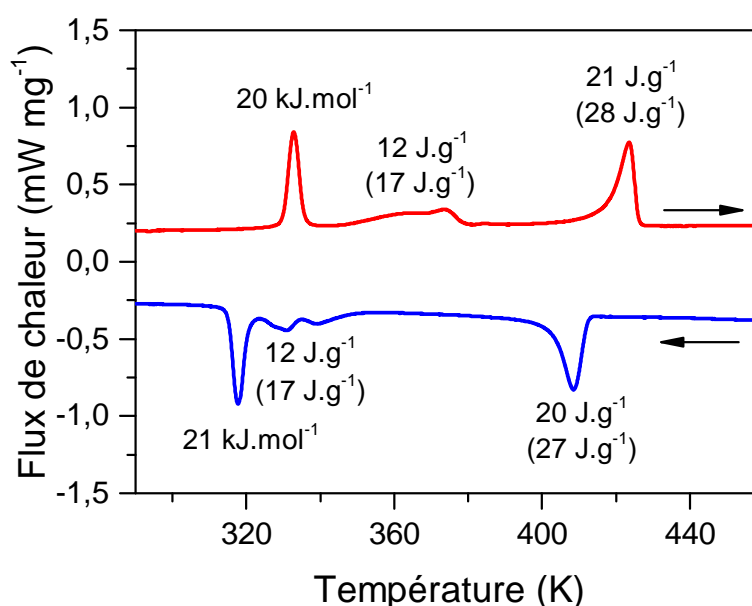


Figure III.34 – Courbes DSC du composite enregistrées avec une vitesse de balayage de 5 K min⁻¹. Les valeurs entre-parenthèse sont corrigées en considérant le pourcentage massique du P(VDF-TrFE) (75 %).

sont très proches ($\Delta H = 20$ et 21 kJ mol^{-1}) par rapport aux particules seules. Il en va de même pour les valeurs d'enthalpie de la transition de Curie (17 J g^{-1}) et de la transition de phase solide/liquide (28 et 27 J g^{-1}) qui ont été corrigées par rapport à la charge du composite en complexe à TS déterminée par ICP. Cette étude a permis de montrer que les propriétés de la matrice polymérique ne sont pas affectées significativement par l'ajout des particules et que les valeurs d'enthalpie sont presque identiques et en accord avec une cristallinité du polymère préservée.

III.2.5 Mesures électriques et mécaniques

La transition de spin des particules du complexe s'accompagne d'un changement de volume d'environ 10 %.[147] Dans le cas où cette contrainte serait efficacement transférée à la matrice polymérique un changement de la réponse pyro et/ou piezoélectrique du polymère devrait avoir lieu. En particulier, dans des conditions de court-circuit (on mesure le courant passant entre deux électrodes au contact de l'échantillon, la tension appliquée étant nulle) un changement du pyrocourant est attendu. Comme évoqué précédemment, le composite après sa préparation possède une orientation aléatoire des domaines ferroélectriques et sa polarisation initiale peut donc être considérée comme nulle. La figure III.35a représente une mesure du courant d'un échantillon composite non-polarisé dans une configuration de court-circuit en fonction de la température. Malgré cela, un faible pic de décharge est tout de même observé à 325 K pour le refroidissement. Cette température correspond à la température de transition de spin. La figure III.35b correspond également à la courbe du courant en fonction de la température pour un échantillon de P(VDF-trFE) non-polarisé et qui ne présente pas de pic de décharge.

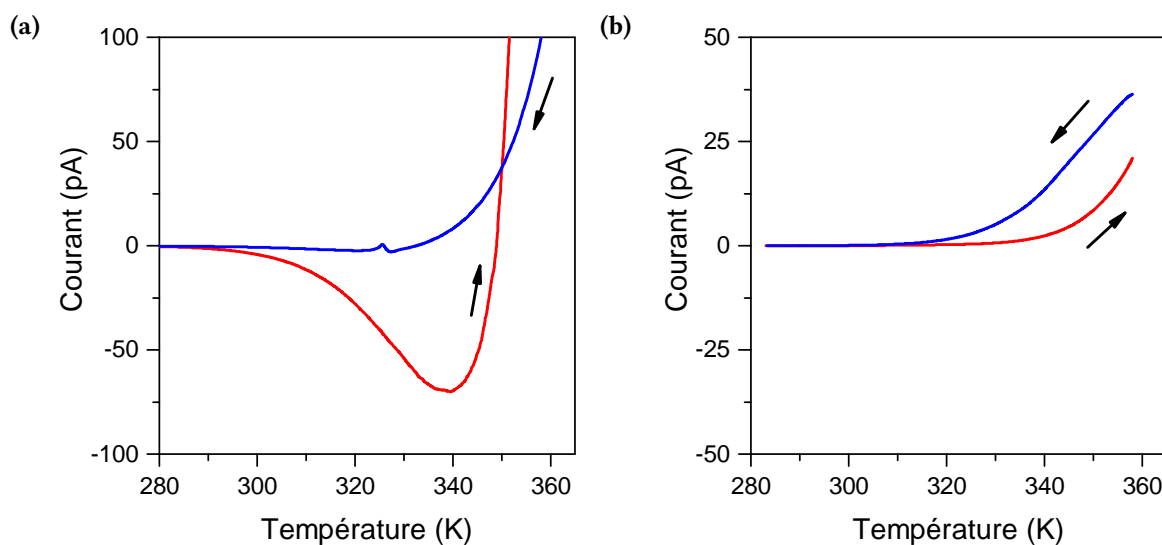


Figure III.35 – (a) Mesure du courant en fonction de la température d'un échantillon composite non-polarisé dans une configuration de court-circuit. (b) Mesure du courant en fonction de la température d'un échantillon de P(VDF-trFE) non-polarisé.

La polarisation de plusieurs échantillons composites a été effectuée à 293 K, en appliquant plusieurs cycles de champs électriques sinusoïdaux (100 mHz) avec des amplitudes allant de 13.6 à 18 MV m⁻¹ (au delà nous observons le claquage de l'échantillon). Le coefficient d_{33} (coefficient piezoelectrique exprimé en pC N⁻¹) est généralement utilisé pour mesurer l'efficacité de la polarisation et donne une information directe de l'efficacité de la conversion mécanique vers électrique (et *vice versa*). Dans notre cas, la polarisation de l'échantillon a permis d'obtenir des valeurs allant de -2.3 à -3.2 pC N⁻¹. Un échantillon référence de P(VDF-trFE) a également été polarisé à 60 MV m⁻¹ ce qui donne un d_{33} de -20 pC N⁻¹. La figure III.36 présente la courbe du courant en fonction de la température pour cet échantillon qui montre une inversion du courant en fonction du mode de chauffage/refroidissement. Cette inversion est caractéristique d'un matériau pyroélectrique. Comme attendu, les valeurs de d_{33} mesurées dans les composites sont plus faibles par rapport aux -20 pC N⁻¹ mesurée pour le P(VDF-TrFE) pur mais restent intéressantes par rapport aux valeurs plus faibles (< 2 pC N⁻¹) de d_{33} généralement observées pour d'autres composites de P(VDF-TrFE).[249, 250]

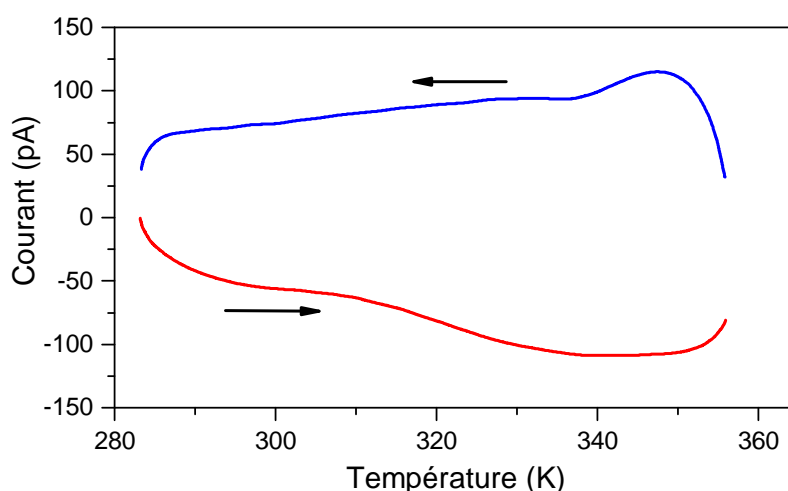


Figure III.36 – Mesure du courant en fonction de la température d'un échantillon de P(VDF-trFE) polarisé à 60 MV m⁻¹.

En utilisant les différentes préparations d'échantillons (épaisseur, recuit,..., voir partie III.2.2.2) il a été possible d'augmenter la valeur de d_{33} jusqu'à -9 pC N⁻¹ avec un champ électrique appliqué de 24 MV m⁻¹ pour une épaisseur d'échantillon de 150 μm. Cependant, ces valeurs ont été obtenues au dépend des propriétés mécaniques (échantillons plus fragiles). Il a donc été impossible de poursuivre la caractérisation mécanique de ces échantillons. Suite à cette étape de polarisation, le composite a été placé entre deux électrodes et cyclé entre 260 et 360 K sans tension appliquée et le courant résultant est mesuré. Pour tous les échantillons étudiés par la suite, les mesures du courant en fonction de la température ont été effectuées avec une vitesse de balayage en température de 2 K min⁻¹ à moins que le contraire ne soit spécifié. La figure III.37a montre la courbe du courant en fonction de la température pour le

composite optimisé (25 %, épaisseur 240 μm) qui présente des pics de décharge de courant aux températures de transition de spin du complexe. Ces pics sont plus intenses par rapport à l'échantillon non-polarisé figure III.35a.

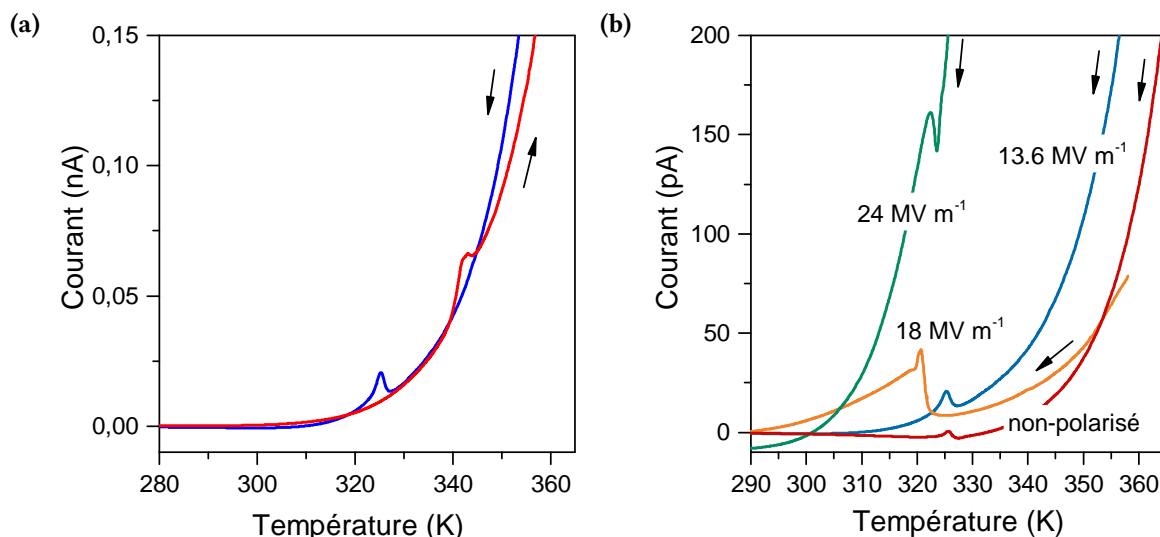


Figure III.37 – (a) Mesures à température variable du courant en fonction de la température pour un échantillon polarisé à 13.6 MV m^{-1} . (b) Mesure de la variation du courant en fonction de la température pour un échantillon (différents morceaux) avec différentes polarisations pendant le refroidissement.

De plus, la figure III.37b montre que la mesure du courant révèle aussi une diminution de la température des pics de décharge associée à la transition de spin en fonction du champ utilisé pour la polarisation initiale de $T_{1/2}^{\downarrow} = 326 \text{ K}$ (non-polarisé) à 320 K (pour 18 MV m^{-1}), soit une diminution de 6 K . L'origine de ce phénomène reproductible n'est pas encore connue mais il apparaît donc que l'état HS est stabilisé avec l'augmentation de l'intensité de la polarisation de la matrice suite au champ électrique appliqué. Pour compléter cette étude, une expérience a aussi été réalisée en appliquant une tension continue pendant la mesure $I = f(T)$ sur des échantillons non polarisés. La figure III.38 montre le refroidissement du composite avec différentes tensions appliquées. Comme sur la courbe III.37b nous avons pu observer un léger décalage de $\approx 2 \text{ K}$ de $T_{1/2}^{\downarrow}$ de 324 K vers 322 K pour 200 et 500 V appliqués, respectivement.

Il est important de remarquer que malgré la ressemblance avec un effet pyroélectrique classique (voir figure III.36 pour le polymère seul), les pics de courant (décharge) observés dans le composite ont une origine différente. En effet, l'inversion du signe du courant qui caractérise un pyrocourant entre le chauffage et le refroidissement n'est pas observée. Une hypothèse pourrait être que lors du premier chauffage thermique, la température de transition reste proche de la température de Curie. Pour vérifier cette hypothèse une mesure a été faite en augmentant la vitesse de balayage à 7 K min^{-1} pour limiter la durée passée par l'échantillon à haute température (figure III.39). Le résultat montre dans ce cas une inversion du courant entre le premier chauffage et le refroidissement ce qui correspondrait à un effet pyroélectrique.

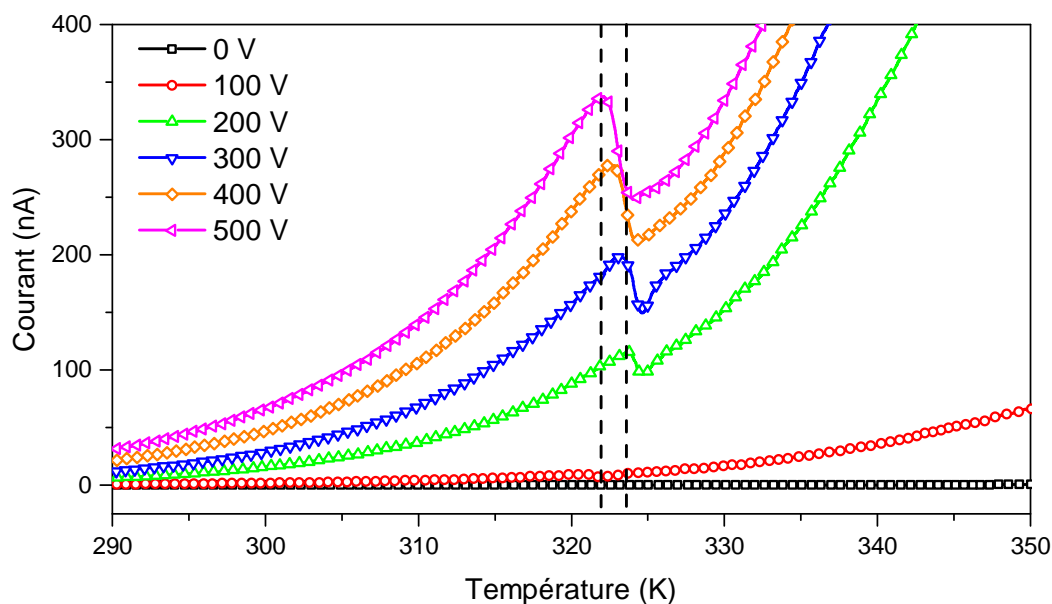


Figure III.38 – Mesure de la variation du courant en fonction de la température pour un même échantillon pendant le refroidissement en appliquant différentes valeurs de tension.

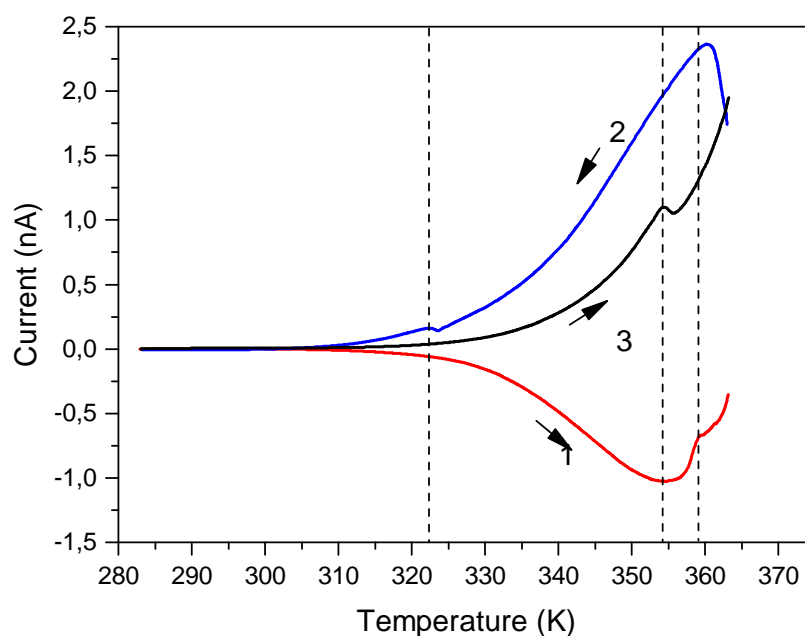


Figure III.39 – Mesure du courant en fonction de la température pour un échantillon polarisé 24 MV m^{-1} et une vitesse de balayage à 7 K min^{-1} . 1) premier chauffage, la température de Curie est atteinte entraînant la perte d'une partie de la polarisation 2) premier refroidissement et 3) deuxième chauffage qui montre la perte de l'inversion du sens du courant.

Pour comprendre l'origine de ces pics de décharge nous avons réalisé une analyse mécanique dynamique (AMD). La figure III.40a montre la dépendance en température du coefficient d'expansion thermique α_L :

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (\text{III.5})$$

Avec L la longueur de l'échantillon et dL/dT la variation de longueur par unité de variation de température. Loin de la transition de spin, il est possible d'observer une valeur constante avec $\alpha_L \approx 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Lors du passage de l'état BS (HS) vers l'état HS (BS) une divergence de α_L qui augmente d'environ 500 % se produit correspondant à une elongation (contraction) abrupte de l'échantillon respectivement à 340 et 322 K.

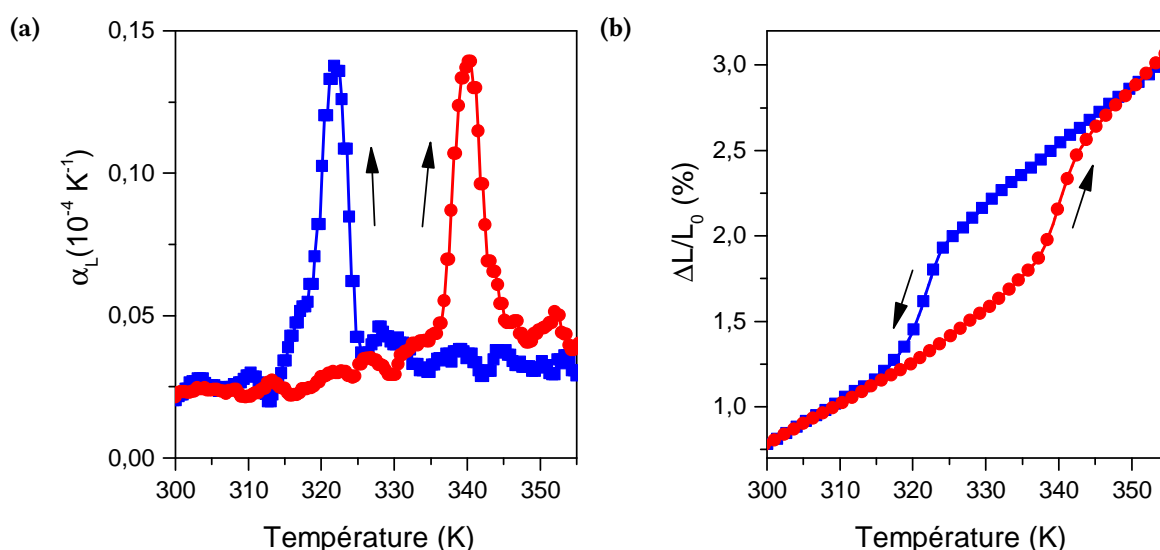


Figure III.40 – (a) Dépendance en température du coefficient d'expansion thermique α_L du composite. (b) Variation en température de l'extension de l'échantillon $\Delta L/L_0$.

La figure III.40b montre la variation en température de l'extension de l'échantillon ("engineering strain") $\Delta L/L_0$ avec L_0 la longueur initiale de l'échantillon. L'augmentation linéaire avant et après la TS lors du chauffage correspond à la dilatation thermique de l'échantillon. Une hystérèse d'environ 18 K est clairement observable, la déformation de $\approx 1 \%$ du composite associée à la TS est cohérente avec le changement de 10 % de volume du complexe, en prenant en compte la charge de 25 % en masse de particule dans le composite. Le couplage mécanique entre les particules de complexe et la matrice peut être observé à travers la variation thermique du module de perte E'' (figure III.41a) qui présente en effet, des pics de dissipation prononcés proches des températures de transition de spin. La variation thermique du module de conservation E' est représentée sur la figure III.41b et fait apparaître une singularité lors du chauffage et du refroidissement mais pas une zone de bistabilité contrairement aux mesures réalisées sur le papier composite de cellulose. Inversement, le composite de PVDF présente une extension plus importante que le papier composite. Cela peut s'expliquer par la nature différente des matrices polymériques (structure des fibres, module élastique, etc.).

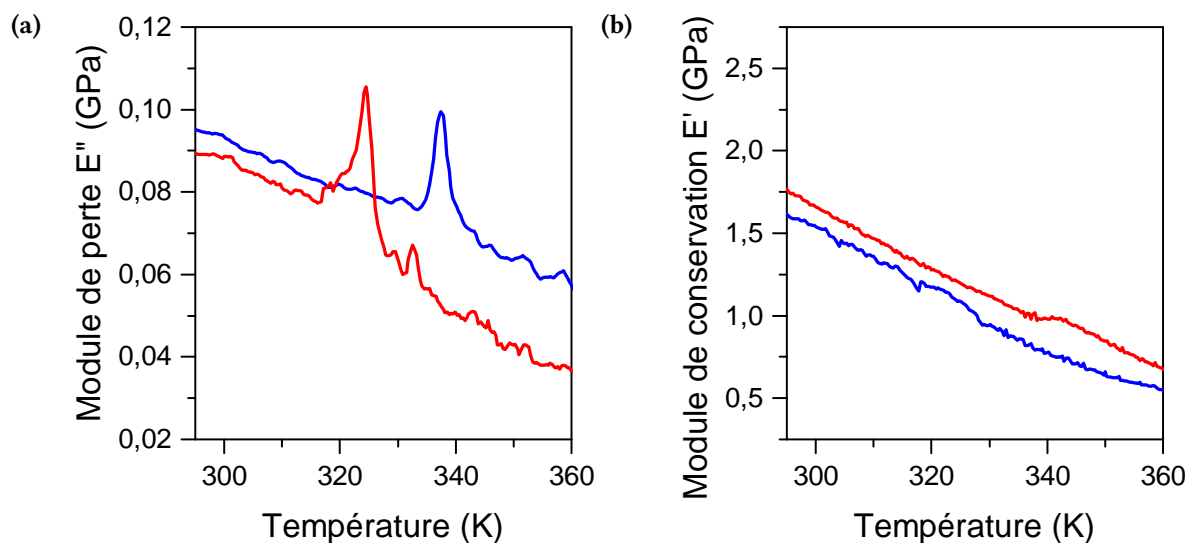


Figure III.41 – Dépendance en température (a) du module de perte E'' (b) du module de conservation E' du composite P(VDF-TrFE)/nanoparticules à TS.

Dans un deuxième temps, les propriétés électriques du composite ont été étudiées. La dépendance en température de la permittivité diélectrique du composite est présentée sur la figure III.42a. La valeur à température ambiante $\epsilon' = 17$ est similaire à celle du polymère P(VDF-

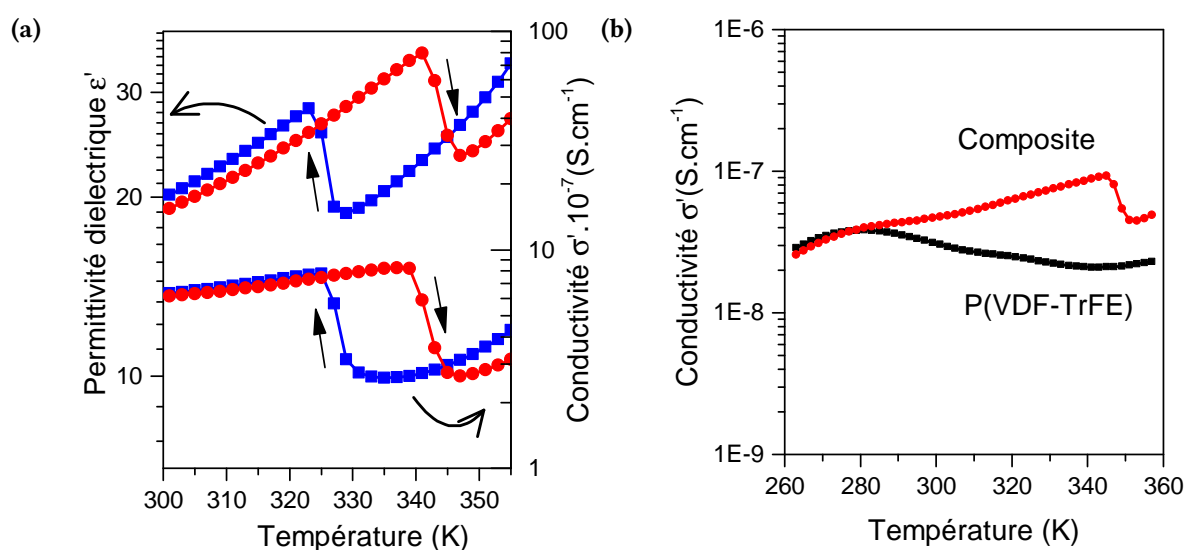


Figure III.42 – (a) Variation thermique de la permittivité et de la conductivité électrique du composite. (b) Comparaison de la variation thermique de la conductivité électrique du composite par rapport au P(VDF-TrFE) seul.

TrFE) seul, mais lors du chauffage et au cours de la transition de spin, diminue de manière réversible de 40 %, ce qui indique une capacité de stockage de charge réduite du matériau dans l'état HS. D'autre part, en accord avec la nature isolante du complexe, la conductivité du composite reste très faible dans les deux états de spin ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ à 293 K) (figure III.42b). Cette propriété est intéressante car cela permet de garder le courant de fuite à une faible valeur.

En effet, l'observation de ces pics de décharge serait impossible avec une charge de particules conductrices. Dans ce cas, la faible conductivité qui est généralement considéré comme un inconvénient des matériaux à TS devient un avantage.

Pour démontrer la versatilité de cette approche nous avons également étudié d'autres composites similaires avec un autre polymère, le PVDF. Les mêmes caractérisations électromécaniques, mécaniques et électriques ont été effectuées et sont résumées sur la figure III.43.

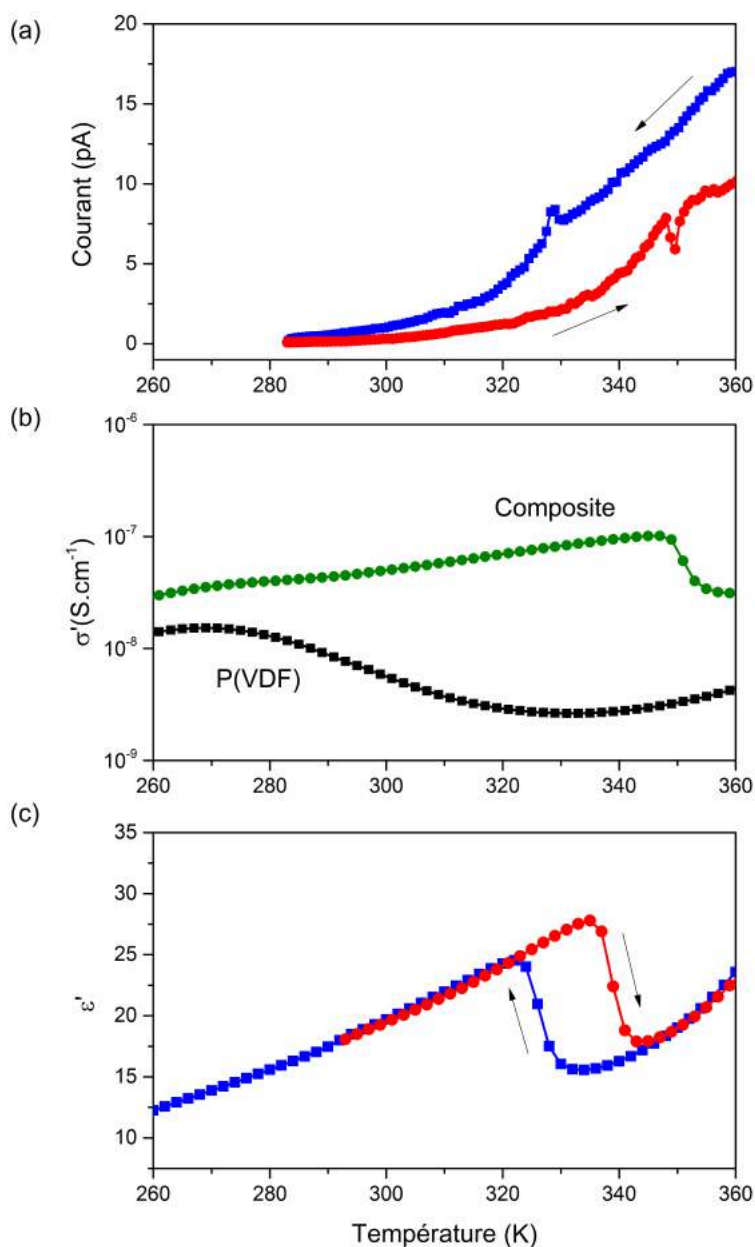


Figure III.43 – Caractérisation électrique du composite PVDF/[Fe{(H-trz)₂(trz)}_{0.9}(NH₂-trz)_{0.3}](BF₄)_{1.1} (a) Mesure du courant en fonction de la température d'un échantillon composite non-polarisé dans une configuration de court-circuit. (b) Comparaison de la conductivité électrique du composite par rapport au PVDF seul. (c) Variation thermique de la permittivité diélectrique

La figure III.43a représente la variation du courant en fonction de la température pour un échantillon non-polarisé PVDF/nanoparticules à TS et montre la présence de faibles pics de décharge aux températures de transition de spin. Ces pics sont faibles et contrairement aux composites de P(VDF-TrFE) il est impossible de polariser ces échantillons sans effectuer d'autre traitement (e.g. contrainte mécanique sous champs électrique).[246] La figure III.43b représente la courbe de la variation thermique de la conductivité du composite et du polymère seul qui sont très similaires aux courbes obtenues avec le P(VDF-TrFE) figure III.42b. Il en va de même pour la dépendance en température de la permittivité électrique figure III.43c qui montre une diminution de 45 % lors du passage de l'état BS à HS.

Les propriétés mécaniques de ce composite ont aussi été étudiées et sont rassemblées sur la figure III.44. La figure III.44a montre la variation thermique du coefficient d'extension du composite qui comme pour le composite de P(VDF-TrFE)/nanoparticules à TS met en évidence une déformation de $\approx 1\%$ associée à la TS. La dépendance en température du module de conservation est présentée figure III.44b. Pour cet échantillon il est possible d'observer une faible augmentation (diminution) de E' lors du chauffage (refroidissement). Les courbes de la variation thermique du module de perte E'' et du coefficient d'expansion thermique α_L sont très similaires à celles du composite à base de P(VDF-TrFE) figure III.40a-III.41a.

Nous avons synthétisé un autre composite à base de P(VDF-TrFE) avec un complexe à TS d'une famille différente : le complexe moléculaire $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ étudié dans la partie précédente. Pour synthétiser ce matériau, une poudre du complexe est utilisée. Le résultat préliminaire de la mesure du courant en fonction de la température d'un échantillon non-optimisé et polarisé à 21 MV m^{-1} donne un d_{33} que de -1 pC N^{-1} . Néanmoins il est possible d'observer un pic de décharge correspondant à la TS de ce complexe à 332 K (figure III.45).

L'étude des propriétés électromécaniques du composite $\text{P(VDF-TrFE)/[Fe}\{(\text{H}-\text{trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2-\text{trz})_{0.3}\}(\text{BF}_4)_{1.1}$ a permis de mettre en évidence deux pics de décharge de courant correspondant aux températures de transition de spin. Ce phénomène original qui n'est pas un effet pyroélectrique classique s'avère être un effet piezoélectrique associé au changement de volume du complexe à TS. Par ailleurs, des mesures avec différentes intensités de polarisations d'échantillon ont pu montrer un décalage de 6 K vers les basses température de $T_{1/2}^\downarrow$ pour l'échantillon polarisé à 24 MV m^{-1} par rapport à l'échantillon non-polarisé. De plus, l'étude des propriétés mécaniques a pu mettre en évidence une extension de l'échantillon de 1 % associée à la TS. Les préparations de composites similaires soit avec un autre polymère électroactif le PVDF et soit avec un autre complexe à TS le $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ ont démontré la versatilité de cette approche.

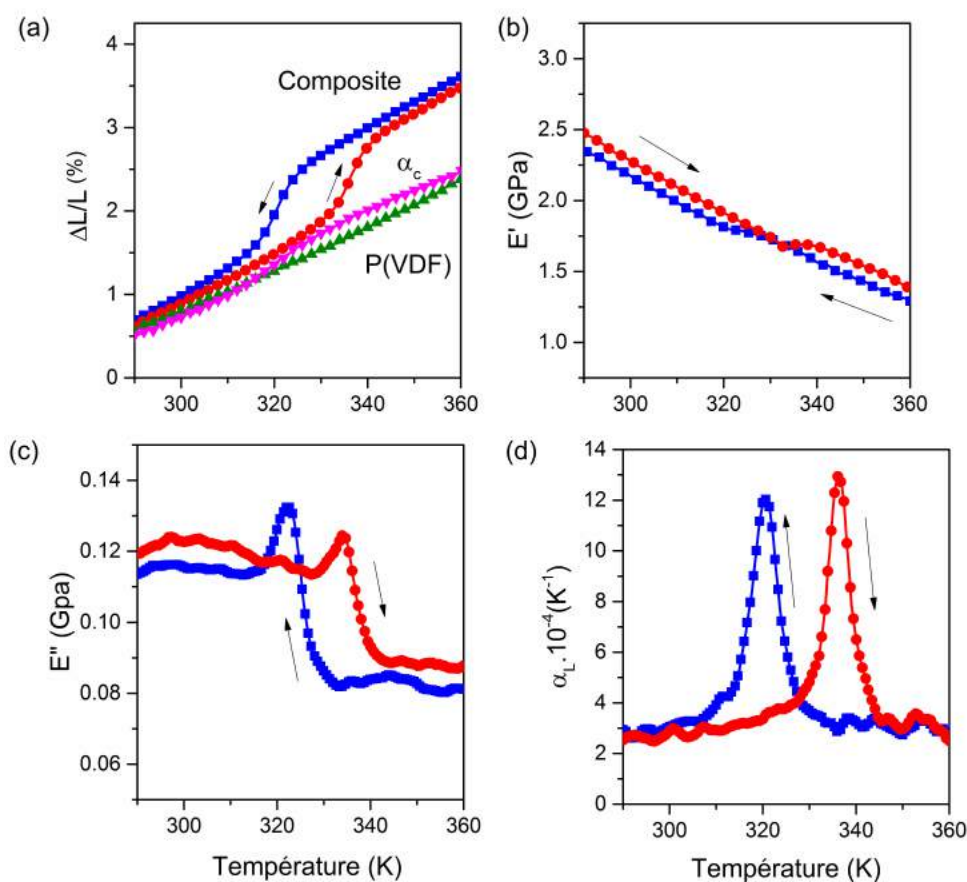


Figure III.44 – Caractérisation mécanique du composite PVDF/[Fe{(H-trz)₂(trz)}_{0.9}(NH₂-trz)_{0.3}](BF₄)_{1.1}. (a) Dépendance en température du coefficient d'expansion thermique α_L du composite (comparée à celle du PVDF seul). (b) du module de conservation du composite E' (c) du module de perte E'' (d) de l'extension de l'échantillon $\Delta L/L_0$.

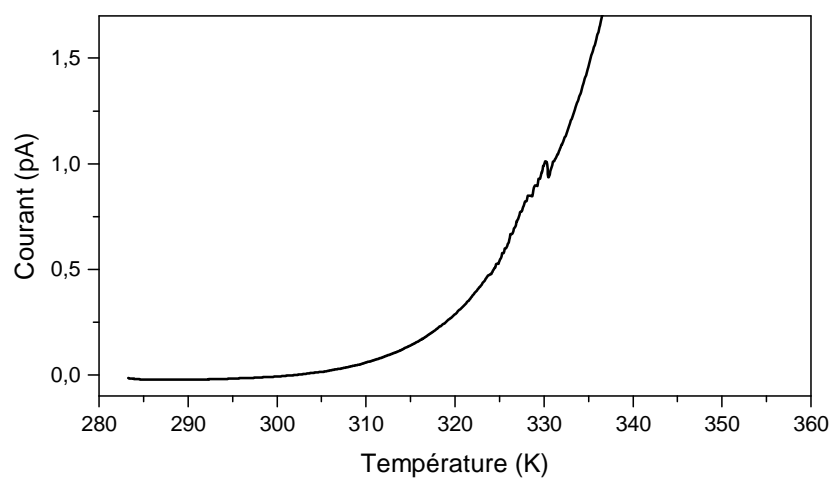


Figure III.45 – Mesure du courant en fonction de la température (refroidissement) du composite P(VDF-TrFE)/[Fe(HB(tz)₃)₂] polarisé à 21 MV m⁻¹ dans une configuration de court-circuit.

III.3 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des matériaux composites constitués de polymères et de complexes à TS. Dans un premier temps, un papier composite de cellulose à base de complexe à TS a été synthétisé en associant des particules du complexe $[\text{Fe}(\text{H}-\text{trz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à des fibres de cellulose de coton dans des conditions proches de celles utilisées dans l'industrie papetière. L'étude par spectroscopies vibrationnelles et les analyses thermiques ont pu montrer que l'intégrité des deux constituants du composite n'a pas été affectée par ces conditions. De plus, l'étude des propriétés de transition de spin du composite montre une stabilité des températures de transition de spin qui sont proches de celles du complexe à TS seul.

L'analyse mécanique dynamique du composite a permis de démontrer le renforcement des fibres de cellulose par l'ajout du complexe dans le papier composite. Une bistabilité des propriétés mécaniques du papier composite a pu être également mise en évidence avec une augmentation de la rigidité du composite dans l'état HS. Cette variation pourrait s'expliquer par le changement de volume des particules de complexe à TS qui peut exercer des contraintes mécaniques sur les fibres. Par ailleurs, ce papier composite est aussi une preuve de concept de papier réinscriptible. Les propriétés thermochromes du papier ont été mesurées et indiquent un bon contraste de couleur entre les deux états de spin. Des tests d'écriture/effacement avec un laser ont été effectués démontrant une bonne résolution d'impression. Il a été possible d'imprimer sur fond BS (violet) par un chauffage local, mais également sur fond HS (blanc) avec un refroidissement local. Ces cycles ont montré la conservation des propriétés thermochromes du papier après 275 cycles thermiques consécutifs. En ce qui concerne l'application réelle qui vise à réaliser un papier réinscriptible il serait plus souhaitable d'avoir une large hystérèse thermique pour avoir un domaine de bistabilité confortable.

Dans un deuxième temps, un nanocomposite à base de polymère électroactif P(VDF-TrFE) et de nanoparticules à TS a été synthétisé. Nous avons vu les différents pré-requis concernant les propriétés de TS du complexe pour être dans la gamme de température d'utilisation du polymère (300-360 K). Ainsi nous avons synthétisé des nano-particules du complexe à TS $[\text{Fe}\{(\text{H}-\text{trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2-\text{trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ avec $T_{1/2}^{\uparrow} = 336 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 329 \text{ K}$ sans utiliser de surfactant. L'optimisation de la préparation du film composite a souligné l'importance du compromis entre la charge en complexe et la stabilité au claquage du film.

La mesure de la dépendance en température du courant en configuration de court-circuit a révélé la présence de pics de décharge associés à la TS indiquant une synergie entre les deux constituants du composite. De plus, un effet de la polarisation initiale du composite sur la température de TS a été observé. Des caractérisations en spectroscopie diélectrique et AMD ont complété cette étude. En particulier, l'analyse mécanique dynamique a montré une extension (contraction) de 1 % de l'échantillon associée à la TS lors du passage de l'état BS vers HS (HS vers BS). Par ailleurs, la versatilité de cette approche a été démontrée en préparant d'autres com-

posites soit avec un autre polymère (PVDF/[Fe{(H-trz)₂(trz)}_{0.9}(NH₂-trz)_{0.3}](BF₄)_{1.1}) soit avec un autre complexe à TS (P(VDF-trFE/[Fe(HB(tz)₃)₂])). Ces composites ont tous deux présentés également des pics de décharge de courant aux températures de transition de spin. Ces pics de décharge de courant dans le composite permettent d'envisager des perspectives intéressantes pour des applications dans le domaine de la récupération d'énergie. En effet, dans notre cas une variation de température dans la gamme de transition de spin induit un pic de décharge de courant, ainsi il serait possible d'exploiter des variations de température pour générer de l'électricité.

De manière générale, pour les aspects mécaniques, les perspectives de ces études seraient d'étudier l'influence de la taille, de la morphologie et de l'orientation des particules à TS sur la variation des propriétés mécaniques des composites. L'objectif serait de rationaliser les mécanismes de transmission de la contrainte entre le complexe à TS et la matrice polymérique et *vice-versa* pour en accentuer les effets. D'autre part, il est aussi possible de faire une étude plus fine en fonction de la nature du polymère. En effet, il est attendu que la rigidité de la matrice affecte les propriétés de TS. Il est également envisageable de modifier/fonctionnaliser le polymère dans le but d'améliorer le couplage mécanique. L'objectif final étant l'optimisation du composite pour être capable d'effectuer un travail mécanique à l'échelle macroscopique pour aller vers des applications telle que la réalisation de muscle artificiel. Pour une application en tant que muscle artificiel ou pour la récupération d'énergie une transition abrupte proche de la température ambiante est souhaitable.

Conclusion Générale

Cette thèse porte sur l'intégration des complexes à transition de spin (TS) dans des dispositifs optiques, mécaniques et électriques. Dans ce but, les travaux de cette thèse se sont focalisés sur deux approches synthétiques. Selon une première voie, nous avons choisi de synthétiser et utiliser des molécules à TS sublimables pour élaborer des films minces. Les avantages de cette technique : le contrôle de l'épaisseur, la bonne homogénéité des films obtenus et la possibilité de nano-structuration sont en adéquation avec les nouvelles techniques de micro- et nano-fabrications. La deuxième approche consiste à synthétiser et intégrer des (nano)particules dans une matrice polymérique pouvant être active (piezo-, pyro-, ferroélectrique, etc.) pour former des matériaux (nano)composites. Ces deux approches permettent de couvrir une large gamme d'échelle allant du nanomètre au macroscopique pour des applications spécifiques.

Selon la première approche et dans un premier temps nous avons étudié le complexe à TS sublimable $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (et son équivalent enrichi en ^{57}Fe) qui présente une température de transition de spin à basse température (163 K). En particulier, l'enrichissement isotopique a permis de réaliser des mesures de spectroscopie Raman avec substitution isotopique en complément de mesures Mössbauer (NIS) pour étudier les effets de la transition de spin sur la dynamique du réseau. Cette étude nous a permis d'identifier le décalage des modes d'élongation Fe-ligand et de déterminer les changements des propriétés élastiques (température de Debye, vitesse du son de Debye et module d'Young) avec la TS.

Par la suite, des films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ ont été élaborés par la technique de sublimation sous vide et montrent une TS plus graduelle par rapport au matériau massif. Ces films ont pu être par la suite intégrés dans des jonctions électriques de différentes épaisseurs. A cause de la transition graduelle des films s'étalant sur 100 K, nous avons utilisé l'effet LIESST à basse température (5 K) pour sonder l'influence de la TS sur les propriétés électriques. Il a été montré une dépendance de l'épaisseur sur le mécanisme de conduction mis en jeu dans les jonctions. La jonction de 10 nm d'épaisseur présente un mécanisme de conduction de type tunnel alors que la jonction de 30 nm d'épaisseur présente un mécanisme de type diode. De plus, nous avons pu mettre en évidence une bistabilité de la jonction associée au changement d'état de spin de la couche de complexe à TS. Il a été observé que lorsque le complexe passe de l'état BS à HS, le courant circulant dans la jonction diminue.

Il a été également possible d'intégrer des films de ce complexe dans des dispositifs MEMS.

La TS photoinduite dans le film a été corrélée avec le décalage de la fréquence de résonance du cantilever. Ce dispositif MEMS présente ainsi une bistabilité associée à la TS du film sublimé. Le décalage de fréquence de résonance mesuré s'explique par la déformation et le changement de rigidité du matériau avec la TS. De plus, ce type de dispositifs MEMS permet de déterminer avec précision les propriétés mécaniques des molécules déposées ce qui pourrait être étendu à d'autres types de matériaux.

Pour aller plus loin dans cette étude, nous nous sommes ensuite intéressés au complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$. Ce composé sous forme de poudre a été caractérisé avec les différentes techniques usuelles et présente une TS abrupte, reproductible et stable au dessus de la température ambiante à 333 K. Une nouvelle structure (sans molécule eau) de ce composé a été résolue. L'étude combinée de diffraction X sur les mono-cristaux et de diffraction X sur poudre a permis de faire correspondre cette structure avec celle de la poudre du complexe. La forte stabilité des cristaux (rarement observé pour ce type de matériau) a permis de réaliser une analyse des phénomènes de nucléation et de croissance à l'origine de l'hystérèse. Cette analyse a démontré une faible dépendance du phénomène de TS à la vitesse de balayage en température. Une des caractéristiques particulières de ces cristaux est la vitesse de propagation de l'interface HS-BS de $500 \mu\text{m s}^{-1}$ qui est la plus rapide observée dans la littérature. Nous avons vu que la structure cristalline du complexe présente un réseau 3D de liaisons hydrogènes corrélée à un empilement cristallin dense de molécules, qui pourrait expliquer la présence d'interactions élastiques fortes dans ce composé et ainsi la coopérativité du complexe. En effet, ce réseau est caractérisé par de nombreux contacts hydrogènes entre chaque molécule de complexe avec 14 molécules voisines. Le modèle de Slichter et Drickammer a été utilisé et donne une valeur relativement élevée de $\Gamma = 5700 \pm 50 \text{ J mol}^{-1}$ pour un complexe à TS moléculaire en accord avec les observations cristallographiques et les propriétés de TS. Ainsi cette forte coopérativité et l'anisotropie du cristal peuvent expliquer la forte stabilité des cristaux de ce complexe et la vitesse élevée de la propagation du phénomène.

Par la suite, nous avons élaboré des films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ et démontré que ces films fraîchement sublimés sont amorphes et présentent des propriétés de TS peu reproductibles. Il a été possible d'obtenir des films cristallins en les exposant à un air humide à 80 %. Ces nouveaux films sont cristallographiquement orientés et ont des propriétés de TS reproductibles proches des propriétés du matériau massif. En effet, contrairement aux films du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, les films du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ conservent le caractère abrupte de la TS proche de la température ambiante.

Ces nouveaux films constituent un premier exemple de film de complexe à TS sublimables coopératifs se rapprochant de la température ambiante. Les propriétés de TS avantageuses de ces films corrélées à la caractérisation détaillée du matériau massif, des mono-cristaux et des films ont ouvert la voie vers de nombreuses perspectives pour des applications dans les dispositifs électriques et mécaniques en exploitant des techniques de micro(nano)fabrication.

Une perspective concernant l'élaboration de film à TS serait la réalisation de système multicouches en alternant différents complexes à TS sublimables ou bien de complexe à TS avec d'autres matériaux (conducteur) pour étudier les effets de surface, d'interfaces et de contraintes mécaniques.

L'intégration de ces films dans des jonctions électriques de différentes épaisseurs a permis également d'identifier deux mécanismes de transport de charges. Les jonctions de 10 et 30 nm présentent un mécanisme de conduction de type tunnel alors que les jonctions de 100 et 200 nm présentent un mécanisme de type diode. Pour les jonctions de 10 et 30 nm, les effets de la TS sur la jonction sont difficilement observables. Par ailleurs, les jonctions de 100 et 200 nm présente une bistabilité électrique associée au changement d'état de spin thermo-induite avec une diminution du courant lors du passage de l'état BS à HS. D'autre part, l'intégration de ces films dans les dispositifs MEMS a permis par une mesure statique de démontrer que les molécules du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ pouvaient être utilisées pour actionner un MEMS en silicium. Par une mesure dynamique, une dépendance à l'état de spin du film du complexe entraînant une bistabilité de la fréquence de résonance et affectant le facteur de qualité a pu être observée.

Pour les dispositifs électriques, l'approche des jonctions verticales est potentiellement transférable à tous les complexes à TS (et autres matériaux) remplissant les pré-requis d'homogénéités de dépôt et de contrôle de l'épaisseur. Une perspective intéressante serait de tenter de rationaliser les différents mécanismes de conduction dans la jonction en fonction de l'épaisseur, de la nature du complexe et de la nature des électrodes. Dans ce but, des études systématiques cristallographiques et de voltamétrie cyclique couplées à des calculs DFT pourraient permettre d'utiliser la théorie des orbitales moléculaires et par extension la théorie des bandes utilisées actuellement dans les semi-conducteurs inorganiques. En effet, de meilleures connaissances fondamentales sont nécessaires pour aller vers des architectures plus complexes et réduire la taille de ces dispositifs.

Quand aux dispositifs MEMS élaborés, ils peuvent d'une part être utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques et les propriétés d'actuation des films déposés, comme le module d'Young, le temps de réponse, la densité de travail ou la fatigabilité. D'autre part, l'actuation pourrait être utilisée en mode statique pour effectuer un travail mécanique (pour l'instant) à une échelle microscopique. Des efforts doivent aussi se porter sur la miniaturisation de ces systèmes pour aller vers des dispositifs nano-électromécaniques (NEMS), domaine dans lequel les matériaux actionneurs moléculaires présentent de bonnes perspectives par rapport aux matériaux conventionnels.

Une perspective qui n'a pas été explorée dans cette thèse est l'intégration des films dans les dispositifs optiques. En effet la transition de spin de ces films s'accompagne par un changement d'absorbance dans l'UV et également d'un changement d'indice optique lié au changement de volume (densité). Le changement d'indice optique associé à la TS pourrait être exploité dans

des guides d'ondes modulables/bistables.

Pour finir sur les complexes à TS sublimables, la synthèse de nouveaux complexes présentant une TS abrupte à la température ambiante devra aussi être considérée. Pour cela, par exemple, des modifications méthodiques des ligands poly(azolyl)borate représentent une perspective intéressante. Des substitutions devraient influencer le champ de ligand et ainsi affecter directement les propriétés de TS. Cependant, nous avons vu dans l'étude du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$, l'influence des contacts intermoléculaires sur l'empilement cristallin, sur les propriétés de TS et plus particulièrement sur la coopérativité. Ainsi de telles substitutions pourraient également affecter à la fois les températures de transition, mais aussi la coopérativité.

En ce qui concerne la deuxième approche, nous avons synthétisé des matériaux composites constitués de polymères et de complexes à TS. Dans un premier temps, un papier composite de cellulose à base de complexe à TS a été élaboré en adsorbant des particules du complexe à TS à des fibres de cellulose de coton dans des conditions proches de celles utilisées dans l'industrie du papier. L'étude par spectroscopies vibrationnelles et les analyses thermiques ont pu montrer que l'intégrité des deux constituants du composite n'a pas été affectée par le procédé de fabrication. De plus, les propriétés de transition de spin du composite sont stables et très proches de celles du complexe à TS seul.

L'analyse mécanique dynamique du papier composite a permis de démontrer le renforcement des fibres de cellulose par l'ajout du complexe. Une bistabilité des propriétés mécaniques du papier composite a pu être également mise en évidence avec une augmentation de la rigidité du composite dans l'état HS. Cette variation pourrait s'expliquer par le changement de volume des particules de complexe à TS qui pourrait exercer des contraintes mécaniques sur les fibres.

Par ailleurs, ce papier composite a été utilisé comme preuve de concept de papier ré-inscriptible. Les propriétés thermochromes du papier ont été mesurées et indiquent un bon contraste de couleur entre les deux états de spin. Des tests d'inscriptions/réinscriptions avec un laser ont été effectués démontrant une bonne résolution d'impression. Il a été possible d'imprimer sur fond violet (BS) par un chauffage local, mais également sur fond blanc (HS) avec un refroidissement local. Des cycles d'inscriptions/ré-inscription ont montré la conservation des propriétés thermochromes du papier après 1000 cycles consécutifs. Pour une application réelle en tant que papier ré-inscriptible il serait souhaitable d'avoir une large hystérèse thermique pour avoir un domaine de bistabilité confortable à température ambiante.

Dans un deuxième temps, des matériaux nanocomposites à base de polymère électroactif P(VDF-trFE) et de nanoparticules à TS ont été synthétisés. Nous avons vu les différents prérequis concernant les propriétés de TS du complexe pour être dans la gamme d'utilisation du polymère (300-360 K). Ainsi, nous avons synthétisé des nano-particules du complexe à TS $[\text{Fe}\{(\text{H}-\text{trz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2-\text{trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ avec $T_{1/2}^\uparrow = 336 \text{ K}$ et $T_{1/2}^\downarrow = 329 \text{ K}$ par mélange de ligands sans utiliser de surfactant. L'optimisation de la préparation du composite a souligné

l'importance du compromis entre la charge du complexe à TS pour optimiser la synergie et la stabilité du film au claquage pour pouvoir bien polariser l'échantillon.

La mesure de la dépendance en température du courant en configuration de court-circuit a révélé la présence de pics de décharge associés à la TS indiquant une synergie entre les deux constituants du composite. Cet effet pyroélectrique (piezoélectrique) se superpose à l'effet pyroélectrique intrinsèque au polymère électroactif et trouve son origine au changement de volume et/ou de permittivité électrique du matériau à TS. De plus, un effet de la polarisation initiale du composite sur les températures de transition a été observé. Des caractérisations en spectroscopie diélectrique et analyse mécanique dynamique (AMD) ont complété cette étude. L'AMD a montrée une extension (contraction) de 1 % de l'échantillon associé à la TS lors du passage de l'état BS vers HS (HS vers BS). La versatilité de cette approche a été démontrée en préparant d'autres composites avec un autre polymère électroactif, le PVDF (composite $[\text{Fe}\{(\text{H}-\text{trz})_2(\text{trz})\}_{0,9}(\text{NH}_2-\text{trz})_{0,3}](\text{BF}_4)_{1,1}/\text{PVDF}$) et un autre complexe à TS (composite $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]/\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$). Ces composites ont tous deux présenté également des pics de décharge de courant aux températures de transition de spin. Ces pics de décharge de courant dans le composite ouvrent des perspectives intéressantes pour des applications dans le domaine de la récupération d'énergie. En effet, une faible variation de température pourrait induire un pic de décharge de courant significatif.

Une perspective de cette étude sera d'étudier l'influence de la taille, de la morphologie et de l'orientation des particules à TS sur la variation des propriétés électromécaniques des composites. L'objectif serait de rationaliser les mécanismes de transmission de la contrainte entre le complexe à TS et la matrice polymérique et *vice-versa* pour en accentuer les effets. Ainsi, il sera aussi possible de changer la nature du polymère. En effet, il est attendu que la rigidité de la matrice affecte les propriétés de TS. Il est également envisageable de modifier/fonctionnaliser le polymère avec le but d'améliorer le couplage mécanique. L'objectif final étant l'optimisation du composite pour être capable d'effectuer un travail mécanique à l'échelle macroscopique pour aller vers des applications de type muscle artificiel. Pour finir, une perspective générale est l'utilisation de complexes avec des propriétés de transition de spin à la température ambiante.

Annexe A

Techniques de caractérisation

A.1 Caractérisation des complexes à TS

A.1.1 Mesures magnétiques

Les données de susceptibilités magnétiques ont été enregistrées avec un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS-XL avec des vitesses de balayage en température de 1 K min^{-1} et un champ magnétique de 1 kOe à moins que le contraire de soit spécifié.

A.1.2 Microscopies optiques

Les mesures à température variable de susceptibilité magnétique ont été obtenues avec un stéréomicroscope MOTIC SMZ-168 équipé d'une caméra couleur CMOS MOTICAM 1000. Les images de microscopie optique des cristaux ont été enregistrées en mode transmission en utilisant un microscope Olympus BX51 équipé d'une caméra CCD Clara (Andor Technology, 1392×1040 pixels) et d'un objectif avec un agrandissement $\times 50$. Une lampe halogène (400-700 nm) illumine le cristal et la lumière collectée est filtrée avec un filtre passe bande ($543 \pm 22 \text{ nm}$) correspondant au maximum d'absorbance des cristaux. Un cryostat à azote liquide Linkam THMS600 a été utilisé pour contrôler la température de l'échantillon pour ces deux types de microscopie avec des vitesses de balayage en température de 2 K min^{-1} (à moins qu'une autre valeur ne soit spécifiée).

A.1.3 Spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer classique

Les spectres de ^{57}Fe Mössbauer classique ont été obtenus en utilisant un spectromètre d'accélération constante, équipé d'une source 50 mCi ^{57}Co et d'un cryostat à azote liquide. Les spectres ont été enregistrés à partir d'échantillons de poudres ($\approx 30 \text{ mg}$) placés dans un porte échantillon en plexiglas. Le repliement et l'ajustement des spectres Mössbauer ont été réalisés à l'aide du programme Recoil, en utilisant la méthode des moindres carrés.

A.1.4 Analyses thermiques

Les spectres d'analyse thermique différentielle thermogravimétrique ont été enregistrés par un analyseur thermique Perkin–Elmer Diamond, avec un flux d'azote de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ et un gradient de température de 10 K min^{-1} . L'analyse calorimétrique différentielle a été réalisée avec un équipement Netsch DSC 204, avec un flux d'hélium ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) et des vitesses de balayage en température de 10 K min^{-1} . Les températures et enthalpies ont été calibrées en utilisant les températures de fusion de matériaux standard (Hg, In, Sn).

A.1.5 Spectroscopies vibrationnelles

Les spectres Raman ont été collectés à l'aide d'un micro-spectromètre Raman Horiba Xplora et d'un cryostat Linkam THMS-600. Durant cette thèse, différents lasers ont été utilisés en fonction des composés étudiés : Un laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm ($\approx 0.1 \text{ mW}$), un laser Nd-YAG 532 nm ($\approx 0.1 \text{ mW}$) et un laser à 785 nm ($\approx 0.1 \text{ mW}$) ont été utilisés comme source excitatrice avec des résolutions spectrales d'approximativement 3 cm^{-1} . Le laser est focalisé avec un objectif *times50* et les photons diffractés sont collectés avec un filtre "edge".

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 en mode ATR, avec une résolution de 1 cm^{-1} entre 650 cm^{-1} and 3500 cm^{-1} .

A.1.6 Diffraction des rayons-X

Les structures X des complexes ont été obtenues avec un diffractomètre Bruker Kappa Apex II en utilisant des radiations de graphite monochromatiques (Mo-K, radiation à 0.71073 Å) et équipé avec un dispositif de refroidissement Oxford Cryostream. Les structures ont été résolues par méthode directe en utilisant SHELXS97 et affinées en utilisant des procédures des moindres carrés avec le programme SHELXL2016 incluant la suite de logiciel WinGX version 1.63. Les facteurs atomiques de diffraction utilisés ont été extraits des tables internationales de cristallographie des rayons X. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés de manière géométrique et affinés en utilisant un "riding model". Tous les autres atomes ont été affinés de manière anisotropique. Lors du dernier cycle d'affinage un schéma de poids a été utilisé, dans lequel les masses sont calculées à partir de la formule : $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP)$ dans laquelle $P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$. Le logiciel Olex2 a été utilisé pour calculer le volume et les paramètres de distorsions de l'octaèdre.

Les clichés de diffraction des rayons X sur poudre ont été collectés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical MPD XPertPro ($\text{CuK}\alpha_1$, monochromateur de Ge (111), détecteur X'Celerator), avec une plage de 2θ comprise entre $5 - 80^\circ$ en utilisant une vitesse de balayage de 30° par heure.

A.1.7 Microscopies électroniques

Les observations de microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur un microscope JEOL 1011 ou JEOL 1400 à une énergie de 100 kV. Les échantillons utilisés pour une mesure MET ont été préparés en déposant une ou plusieurs gouttes (en fonction de la concentration) d'une solution de nanoparticules sur une grille de cuivre recouvert d'un film mince de carbone. Les images de microscopie électronique à balayage ont été enregistrées avec un microscope JEOL JSM 7800F Prime à une énergie de 5 kV. Pour les jonctions électriques une sonde ionique localisée ("Focused ion beams") a été utilisée pour couper la jonction et ainsi observer la tranche. Pour les échantillons de composite PVDF/composé à TS les échantillons ont été cassés ou coupés puis leurs tranches ont été métallisées avec du Pt.

A.2 Caractérisations des composites

A.2.1 Propriétés mécaniques

Un réhomètre ARES G2 a été utilisé pour réaliser l'analyse mécanique dynamique en utilisant une géométrie de tension rectangulaire. Cette géométrie consiste à utiliser deux pinces qui permettent de maintenir le film sous tension alors qu'une déformation de faible amplitude est appliquée à l'échantillon ($\leq 0.01\%$). Les mesures ont été effectuées entre 250 K et 370 K avec des vitesses de balayages en température allant de 2 K min^{-1} . Les échantillons ont été découpés dans une forme rectangulaire (35 x 10 mm) pour une épaisseur d'environ 150 μm et ont été mis en place entre les pinces avec un écart de 15 mm. Une déformation oscillatoire de 0.08 % avec une fréquence de 1 Hz a été appliquée à l'échantillon. La force axiale a été configurée de telle sorte qu'elle soit à chaque instant au moins 5 % plus grande que la force entraînant la déformation appliquée au film avec un minimum possible fixé 0.5 N. La mesure est effectuée dans une atmosphère inerte d'azote. Des tests préliminaires ont été effectués à température ambiante pour déterminer le domaine viscoélastique linéaire et les paramètres expérimentaux optimaux.

A.2.2 Propriétés électriques

Les mesures de permittivité et de conductivité électrique ont été réalisées en fonction de la température en utilisant un spectromètre diélectrique Novocontrol et une tension appliquée de 1 V_{rms} . Les échantillons composites sont placés entre deux électrodes en acier inoxydable de 10 mm de diamètre. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Les échantillons composites ont été polarisés à température ambiante en utilisant un générateur de champ électrique Agilent 33220A et un amplificateur à haute tension Trek. Plusieurs cycles de polarisation avec un champ électrique sinusoïdale allant jusqu'à 24 MV m^{-1} et une fréquence de 100 mHz ont été appliqués aux échantillons. Lors de la polarisation les

échantillons ont été immergés dans l'huile pour prévenir la formation d'arcs électriques. Le coefficient piézoélectrique d_{33} a été mesuré après 24 h de polarisation en utilisant un piezomètre Piezotest PM 200 avec une force de 0.25 N à une fréquence de 110 Hz. Le courant pyroélectrique a été mesuré avec un instrument Setaram TSCII. Les échantillons de composites sont mesurés en court-circuit avec un Keithley 6517A et cyclés en température avec des vitesses de balayage de 2 K min^{-1} (à moins que le contraire ne soit spécifié) entre 250 et 365 K dans une atmosphère d'hélium.

Annexe B

Complexes à TS sublimable

B.1 Diffraction des rayons X sur monocristal du complexe [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)]

Tableau B.1 – Tableau récapitulatif des paramètres cristallographiques issus de la diffraction X sur un mono-cristal du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ de taille 0.12 x 0.08 x 0.02 mm.

Température	100 K	240 K
Formule empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$
M/ g mol ⁻¹	530	530
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	C2/c
Z	2	4
a/Å	10.5584(7)	17.3957(11)
b/Å	11.0235(8)	16.0641(10)
c/Å	11.6905(8)	10.5884(7)
$\alpha/^\circ$	86.624(3)°	90
$\beta/^\circ$	70.183(3)°	121.657(3)
$\gamma/^\circ$	69.555(3)°	= 90
Volume/Å ³	1196.71(14)	2518.6(3)
Densité calc./kg m ⁻³	1471	1398
F(000)	548	1096
Réflexions collectées	37864	33638
Réflexions indépendantes	3138	1078
Réflexions observées	3138	1078
Rint	0.0860	0.0658
Paramètres affinés	334	168
R1	0.0348	0.0266
wR2	0.0924	0.0590
S	1.152	1.089
Drmin/e Å ⁻³	-0.369	-0.145
Drmax/e Å ⁻³	0.277	0.167

Tableau B.2 – Sélection de distances et d'angles du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ dans les deux états de spin.

Distance / Angle (Å) / (°)	T = 296 K	T = 353K
	T = 296 K	T = 353K
Fe-N (moy.)	1.992(3)	2.182(3)
N-Fe-N (phen)	82.49(1)	75.75(15)
Fe...Fe (axe a)	10.5584(7)	17.3957(11)
Fe...Fe (axe b)	11.0235(8)	16.0641(10)
Fe...Fe (axe c)	11.6905(8)	10.5884(7)
distance phen-phen	3.851(6)	4.234(2)
Angle d'inclinaison phen-phen	1.7	6.0(5)

B.2 Calculs NIS

Tout les calculs NIS présents dans cette thèse ont été réalisé par Dr. Mirko Mikolasek selon la procédure détaillée dans sa thèse.[251] La transformation des spectres expérimentaux bruts obtenus en densités d'états vibrationnels (DOS) a été effectuée en utilisant les codes Fortran développés au sein de la ligne de lumière ID18 de l'ESRF. La référence [191] décrit en détails la partie théorique et la partie calcul numérique dont les grandes lignes sont énoncées par la suite.

Une première phase de pré-traitement est réalisée pour rendre les données exploitables par le programme de traitement. Entre autre, il est effectué un traitement du bruit dans le but d'éviter les fluctuations trop importantes pour les hautes énergies où l'amplitude des spectres devraient être faibles. La seconde étape consiste à retrancher le pic élastique. Pour cela, il est nécessaire de normaliser le spectre d'absorption NIS $I_t(E)$ et la fonction instrumentale $P(E)$ donnée par le spectre NFS ("Nuclear forward scattering"). L'extraction de la densité d'états vibrationnels passe par la détermination de la contribution à un phonon. Par conséquent, la dernière phase consiste, à l'aide d'une double transformée de Fourier, à procéder à la déconvolution du spectre d'absorption inélastique pour éliminer à la fois les processus à plusieurs phonons et la fonction instrumentale.

La densité d'état vibrationnel (DOS) s'écrit en considérant le terme à un phonon suivant [252] :

$$S_1(E) = \frac{E_r \tilde{g}(E)}{E(1 - e^{-\beta E})} \quad (\text{B.1})$$

avec E_r l'énergie de recul et $\tilde{g}(E)$ la densité d'état vibrationnel normalisée telle que :

$$\int_0^\infty \tilde{g}(E) dE = 1 \quad (\text{B.2})$$

De cette DOS nous avons put extraire le facteur Lamb-Mössbauer (f_{LM}) avec l'équation suivante [170] :

$$f_{LM} = \exp \left(-E_r \int_0^\infty \frac{g(E)}{E} \times \frac{1 + e^{-\beta E}}{1 - e^{-\beta E}} dE \right) \quad (\text{B.3})$$

La température de Debye (θ_D) peut être déduite en utilisant l'équation de la référence [172] en ajustant le facteur Lamb-Mössbauer expérimental avec θ_D comme variable jusqu'à ce que $|f_{LM} - f_{LM}(\theta_D)|$ soit minimal :

$$f_{LM}(\theta_D) = \exp \left[\frac{-6E_r}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (\text{B.4})$$

La vitesse du son dans le modèle de Debye (v_D) avec la correction de Hu *et al.* [253] a été

déterminée en fonction de la DOS :

$$v_D = \left(\frac{\tilde{m}}{\rho} \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{E^2}{\tilde{g}(E)} \right)^{1/3} \quad (\text{B.5})$$

avec ρ la masse volumique de l'échantillon, \hbar la constante de Planck réduite, \tilde{m} est la masse de l'atome résonnant (^{57}Fe).

B.3 Films minces du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$

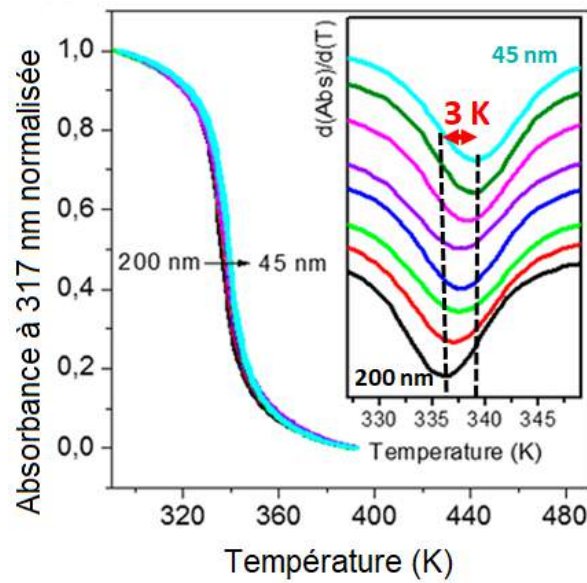


Figure B.1 – Étude de l'effet de l'épaisseur des films sur la transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ allant de 45 à 200 nm par spectroscopie d'absorption UV. Un décalage de la température de transition en fonction de l'épaisseur a pu être mis en évidence dans une étude récente de Shalabaeva *et al.* [254].

Bibliographie

- [1] L. CAMBI et A. GAGNASSO, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **13**, 809–813 (1931).
- [2] L. CAMBI et L. MALATESTA, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, **70**, 2067–2078 (1937).
DOI : 10.1002/cber.19370701006.
- [3] J. S. GRIFFITH, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **235**, 23–36 (1956).
DOI : 10.1098/rspa.1956.0062.
- [4] C. J. BALLHAUSEN et A. D. LIEHR, *Journal of the American Chemical Society*, **81**, 538–542 (1959).
DOI : 10.1021/ja01512a008.
- [5] R. C. STOUFER, D. H. BUSCH et W. B. HADLEY, *Journal of the American Chemical Society*, **83**, 3732–3734 (1961).
DOI : 10.1021/ja01478a051.
- [6] W. A. BAKER et H. M. BOBONICH, *Inorganic Chemistry*, **3**, 1184–1188 (1964).
DOI : 10.1021/ic50018a027.
- [7] M. SORAI et S. SEKI, *Journal of the Physical Society of Japan*, **33**, 575–575 (1972).
DOI : 10.1143/JPSJ.33.575.
- [8] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Chemical Communications*, **0**, 61–62 (1966).
DOI : 10.1039/C19660000061.
- [9] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS et A. H. WHITE, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **280**, 235–257 (1964).
DOI : 10.1098/rspa.1964.0143.
- [10] S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York (1970).
- [11] P. GÜTLICH, A. HAUSER et H. SPIERING, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **33**, 2024–2054 (1994).
DOI : 10.1002/anie.199420241.

- [12] S. DECURTINS, P. GÜTLICH, C. P. KÖHLER, H. SPIERING et A. HAUSER, *Chemical Physics Letters*, **105**, 1–4 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)80403-0.
- [13] H. G. DRICKAMER, *Angewandte Chemie*, **86**, 61–70 (1974).
DOI : 10.1002/ange.19740860202.
- [14] D. COLLISON, C. D. GARNER, C. M. MCGRATH, J. F. W. MOSSELMANS, M. D. ROPER, J. M. W. SEDDON, E. SINN et N. A. YOUNG, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **0**, 4371–4376 (1997).
DOI : 10.1039/A703728G.
- [15] G. VANKÓ, F. RENZ, G. MOLNÁR, T. NEISIUS et S. KÁRPÁTI, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 5306–5309 (2007).
DOI : 10.1002/anie.200604432.
- [16] A. BOUSSEKSOU, K. BOUKHEDDADEN, M. GOIRAN, C. CONSEJO, M.-L. BOILLOT et J.-P. TUCHAGUES, *Physical Review B*, **65**, 172412 (2002).
DOI : 10.1103/PhysRevB.65.172412.
- [17] M. OHBA, K. YONEDA, G. AGUSTÍ, M. MUÑOZ, A. GASPAR, J. REAL, M. YAMASAKI, H. ANDO, Y. NAKAO, S. SAKAKI et S. KITAGAWA, *Angewandte Chemie*, **121**, 4861–4865 (2009).
DOI : 10.1002/ange.200806039.
- [18] G. J. HALDER, C. J. KEPERT, B. MOUBARAKI, K. S. MURRAY et J. D. CASHION, *Science*, **298**, 1762–1765 (2002).
DOI : 10.1126/science.1075948.
- [19] A. HAUSER, volume 233, pages 49–58. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b13528>.
- [20] J. S. GRIFFITH et L. E. ORGEL, *Quarterly Reviews, Chemical Society*, **11**, 381–393 (1957).
DOI : 10.1039/QR9571100381.
- [21] E. KÖNIG et K. J. WATSON, *Chemical Physics Letters*, **6**, 457–459 (1970).
DOI : 10.1016/0009-2614(70)85191-0.
- [22] S. K. KULSHRESHTHA et R. M. IYER, *Chemical Physics Letters*, **108**, 501–504 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)85188-X.
- [23] S. K. KULSHRESHTHA, R. M. IYER, E. KÖNIG et G. RITTER, *Chemical Physics Letters*, **110**, 201–204 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)80175-X.

- [24] A. BOUSSEKSOU, J. J. MCGARVEY, F. VARRET, J. A. REAL, J.-P. TUCHAGUES, A. C. DENNIS et M. L. BOILLOT, *Chemical Physics Letters*, **318**, 409–416 (2000).
DOI : 10.1016/S0009-2614(00)00063-4.
- [25] N. MOLINER, L. SALMON, L. CAPES, M. C. MUÑOZ, J.-F. LÉTARD, A. BOUSSEKSOU, J.-P. TUCHAGUES, J. J. MCGARVEY, A. C. DENNIS, M. CASTRO, R. BURRIEL et J. A. REAL, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 4276–4283 (2002).
DOI : 10.1021/jp013872b.
- [26] G. MOLNÁR, V. NIEL, A. B. GASPAR, J.-A. REAL, A. ZWICK, A. BOUSSEKSOU et J. J. MCGARVEY, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 9701–9707 (2002).
DOI : 10.1021/jp025678a.
- [27] N. WILLENBACHER et H. SPIERING, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **21**, 1423 (1988).
DOI : 10.1088/0022-3719/21/8/017.
- [28] H. SPIERING, pages 171–195. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95427>.
- [29] C. SLICHTER et H. DRICKAMER, *The Journal of Chemical Physics*, **56**, 2142–2160 (1972).
DOI : 10.1063/1.1677511.
- [30] J. R. SAMS, J. C. SCOTT et T. B. TSIN, *Chemical Physics Letters*, **18**, 451–453 (1973).
DOI : 10.1016/0009-2614(73)80214-3.
- [31] P. GÜTLICH et H. A. GOODWIN (EDS), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, volume 233-235 de *Topics in Current Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://www.springer.com/gp/book/9783540403944>.
- [32] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Inorganic Chemistry*, **6**, 48–55 (1967).
DOI : 10.1021/ic50047a011.
- [33] S. OHNISHI et S. SUGANO, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **14**, 39 (1981).
DOI : 10.1088/0022-3719/14/1/007.
- [34] H. SPIERING, E. MEISSNER, H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics*, **68**, 65–71 (1982).
DOI : 10.1016/0301-0104(82)85080-5.
- [35] E. KÖNIG et G. RITTER, *Solid State Communications*, **18**, 279–282 (1976).
DOI : 10.1016/0038-1098(76)90002-8.

- [36] H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER, C. P. KÖHLER, H. SPIERING, E. MEISSNER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics Letters*, **91**, 348–352 (1982).
DOI : 10.1016/0009-2614(82)83298-3.
- [37] Y. GARCIA, O. KAHN, L. RABARDEL, B. CHANSOU, L. SALMON et J. P. TUCHAGUES, *Inorganic Chemistry*, **38**, 4663–4670 (1999).
DOI : 10.1021/ic990511q.
- [38] J. A. REAL, H. BOLVIN, A. BOUSSEKSOU, A. DWORKIN, O. KAHN, F. VARRET et J. ZAREMBOWITCH, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 4650–4658 (1992).
DOI : 10.1021/ja00038a031.
- [39] V. PETROULEAS et J. P. TUCHAGUES, *Chemical Physics Letters*, **137**, 21–25 (1987).
DOI : 10.1016/0009-2614(87)80297-X.
- [40] H. ROMSTEDT, A. HAUSER et H. SPIERING, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59**, 265–275 (1998).
DOI : 10.1016/S0022-3697(97)00142-X.
- [41] O. KAHN et C. J. MARTINEZ, *Science*, **279**, 44–48 (1998).
DOI : 10.1126/science.279.5347.44.
- [42] J. LINARES, E. CODJOVI et Y. GARCIA, *Sensors*, **12**, 4479–4492 (2012).
DOI : 10.3390/s120404479.
- [43] J. B. GOODENOUGH, *Journal of Solid State Chemistry*, **3**, 490–500 (1971).
DOI : 10.1016/0022-4596(71)90091-0.
- [44] M. FREMOND et S. MIYAZAKI, *Shape Memory Alloys*. Springer (2014). ISBN 978-3-7091-4348-3. Google-Books-ID : uugkBAAAQBAJ.
- [45] I. ŠALITROŠ, N. T. MADHU, R. BOČA, J. PAVLIK et M. RUBEN, *Monatshefte für Chemie*, **140**, 695–733 (2009).
DOI : 10.1007/s00706-009-0128-4.
- [46] Y. GARCIA, V. NIEL, M. C. MUÑOZ et J. A. REAL, pages 229–257. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95408>.
- [47] O. ROUBEAU, *Chemistry A European Journal*, **18**, 15230–15244 (2012).
DOI : 10.1002/chem.201201647.
- [48] H. PENG, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **51**, 9346–9349 (2015).
DOI : 10.1039/C5CC02949J.

- [49] O. KAHN, E. CODJOVI, Y. GARCIA, P. J. van KONINGSBRUGGEN, R. LAPOUYADE et L. SOMMIER, volume 644 de *ACS Symposium Series*, pages 298–310. American Chemical Society (1996).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1996-0644.ch020>. DOI : 10.1021/bk-1996-0644.ch020.
- [50] V. A. VARNEK et L. G. LAVRENOVA, *Journal of Structural Chemistry*, **36**, 104–111 (1995).
DOI : 10.1007/BF02577756.
- [51] P. J. v. KONINGSBRUGGEN, Y. GARCIA, E. CODJOVI, R. LAPOUYADE, O. KAHN, L. FOURNÈS et L. RABARDEL, *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 2069–2075 (1997).
DOI : 10.1039/A702690K.
- [52] Y. GARCIA, P. J. van KONINGSBRUGGEN, R. LAPOUYADE, L. RABARDEL, O. KAHN, M. WIECZOREK, R. BRONISZ, Z. CIUNIK et M. F. RUDOLF, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **1**, 523–532 (1998).
DOI : 10.1016/S1387-1609(98)80006-6.
- [53] M. M. DÎRTU, A. D. NAIK, A. ROTARU, L. SPINU, D. POELMAN et Y. GARCIA, *Inorganic Chemistry*, **55**, 4278–4295 (2016).
DOI : 10.1021/acs.inorgchem.6b00015.
- [54] O. KAHN, J. KRÖBER et C. JAY, *Advanced Materials*, **4**, 718–728 (1992).
DOI : 10.1002/adma.19920041103.
- [55] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, G. MOLNÁR, I. O. FRITSKY, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemistry A European Journal*, **18**, 9946–9954 (2012).
DOI : 10.1002/chem.201201063.
- [56] J. LAISNEY, A. TISSOT, G. MOLNÁR, L. RECHIGNAT, E. RIVIÈRE, F. BRISSET, A. BOUSSEKSOU et M.-L. BOILLOT, *Dalton Transactions*, **44**, 17302–17311 (2015).
DOI : 10.1039/C5DT02840J.
- [57] J. LARIONOVA, L. SALMON, Y. GUARI, A. TOKAREV, K. MOLVINGER, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 8236–8240 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200802906.
- [58] P. DURAND, S. PILLET, E.-E. BENDEIF, C. CARTERET, M. BOUZAOU, H. E. HAMZAOU, B. CAPOEN, L. SALMON, S. HÉBERT, J. GHANBAJA, L. ARANDA et D. SCHANIEL, *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 1933–1942 (2013).
DOI : 10.1039/C3TC00546A.
- [59] J.-F. LÉTARD, P. GUIONNEAU et L. GOUX-CAPES, pages 221–249. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95429>.

- [60] E. CORONADO, J. R. GALÁN-MASCARÓS, M. MONRABAL-CAPILLA, J. GARCÍA-MARTÍNEZ et P. PARDO-IBÁÑEZ, *Advanced Materials*, **19**, 1359–1361 (2007).
DOI : 10.1002/adma.200700559.
- [61] T. FORESTIER, S. MORNET, N. DARO, T. NISHIHARA, S.-i. MOURI, K. TANAKA, O. FOUCHÉ, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chemical Communications*, **0**, 4327–4329 (2008).
DOI : 10.1039/B806347H.
- [62] F. VOLATRON, L. CATALA, E. RIVIÈRE, A. GLOTER, O. STÉPHAN et T. MALLAH, *Inorganic Chemistry*, **47**, 6584–6586 (2008).
DOI : 10.1021/ic800803w.
- [63] I. BOLDOG, A. GASPAS, V. MARTÍNEZ, P. PARDO-IBÁÑEZ, V. KSENOFONTOV, A. BHATTACHARJEE, P. GÜTLICH et J. REAL, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6433–6437 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200801673.
- [64] T. FORESTIER, A. KAIBA, S. PECHEV, D. DENUX, P. GUIONNEAU, C. ETRILLARD, N. DARO, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chemistry A European Journal*, **15**, 6122–6130 (2009).
DOI : 10.1002/chem.200900297.
- [65] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **46**, 8011–8013 (2010).
DOI : 10.1039/C0CC02606A.
- [66] I. A. GURAL'SKIY, G. MOLNÁR, I. O. FRITSKY, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Polyhedron*, **38**, 245–250 (2012).
DOI : 10.1016/j.poly.2012.03.012.
- [67] H. PENG, S. TRICARD, G. FÉLIX, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10894–10898 (2014).
DOI : 10.1002/anie.201406710.
- [68] J. R. GALÁN-MASCARÓS, E. CORONADO, A. FORMENT-ALIAGA, M. MONRABAL-CAPILLA, E. PINILLA-CIENFUEGOS et M. CEOLIN, *Inorganic Chemistry*, **49**, 5706–5714 (2010).
DOI : 10.1021/ic100751a.
- [69] M. MIKOLASEK, G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **38**, 1834–1839 (2014).
DOI : 10.1039/C3NJ01268A.
- [70] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **35**, 2081–2088 (2011).
DOI : 10.1039/C1NJ20218A.

- [71] M. GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. L. G.-S. d. LARREA et E. CORONADO, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 7946–7953 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC01093D.
- [72] D. TANAKA, N. AKETA, H. TANAKA, T. TAMAKI, T. INOSE, T. AKAI, H. TOYAMA, O. SAKATA, H. TAJIRI et T. OGAWA, *Chemical Communications*, **50**, 10074–10077 (2014).
DOI : 10.1039/C4CC04123B.
- [73] C. THIBAUT, G. MOLNÁR, L. SALMON, A. BOUSSEKSOU et C. VIEU, *Langmuir*, **26**, 1557–1560 (2010).
DOI : 10.1021/la904162m.
- [74] A. AKOU, I. A. GURAL'SKIY, L. SALMON, C. BARTUAL-MURGUI, C. THIBAUT, C. VIEU, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3752–3757 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM15663F.
- [75] C. M. QUINTERO, I. A. GURAL'SKIY, L. SALMON, G. MOLNÁR, C. BERGAUD et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3745 (2012).
DOI : 10.1039/c2jm15662h.
- [76] V. MARTÍNEZ, I. BOLDOG, A. B. GASPAR, V. KSENOFONTOV, A. BHATTACHARJEE, P. GÜTLICH et J. A. REAL, *Chemistry of Materials*, **22**, 4271–4281 (2010).
DOI : 10.1021/cm101022u.
- [77] A. TISSOT, J.-F. BARDEAU, E. RIVIÈRE, F. BRISSET et M.-L. BOILLOT, *Dalton Transactions*, **39**, 7806–7812 (2010).
DOI : 10.1039/C0DT00321B.
- [78] C. FAULMANN, J. CHAHINE, I. Malfant, D. d. CARO, B. CORMARY et L. VALADE, *Dalton Transactions*, **40**, 2480–2485 (2011).
DOI : 10.1039/C0DT01586E.
- [79] S. TITOS-PADILLA, J. M. HERRERA, X.-W. CHEN, J. J. DELGADO et E. COLACIO, *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 3290–3293 (2011).
DOI : 10.1002/anie.201007847.
- [80] J. M. HERRERA, S. TITOS-PADILLA, S. J. A. POPE, I. BERLANGA, F. ZAMORA, J. J. DELGADO, K. V. KAMENEV, X. WANG, A. PRESCIMONE, E. K. BRECHIN et E. COLACIO, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 7819–7829 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC00685F.
- [81] I. SULEIMANOV, J. S. COSTA, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **50**, 13015–13018 (2014).
DOI : 10.1039/C4CC02652G.

- [82] H. J. SHEPHERD, C. M. QUINTERO, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, pages 347–373. John Wiley & Sons Ltd (2013).
URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118519301.ch13/summary>. DOI : 10.1002/9781118519301.ch13.
- [83] L. SALMON, G. MOLNÁR, D. ZITOUNI, C. M. QUINTERO, C. BERGAUD, J.-C. MICHEAU et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5499–5503 (2010).
DOI : 10.1039/C0JM00631A.
- [84] I. SULEIMANOV, O. KRAIEVA, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **51**, 15098–15101 (2015).
DOI : 10.1039/C5CC06426K.
- [85] I. SULEIMANOV, O. KRAIEVA, J. S. COSTA, I. O. FRITSKY, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 5026–5032 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC00667H.
- [86] Y. RAZA, F. VOLATRON, S. MOLDOVAN, O. ERSÉN, V. HUC, C. MARTINI, F. BRISSET, A. GLOTER, O. STÉPHAN, A. BOUSSEKSOU, L. CATALA et T. MALLAH, *Chemical Communications*, **47**, 11501–11503 (2011).
DOI : 10.1039/C1CC14463D.
- [87] A. TISSOT, C. ENACHESCU et M.-L. BOILLOT, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451–20457 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM33865C.
- [88] R. TANASA, J. LAISNEY, A. STANCU, M.-L. BOILLOT et C. ENACHESCU, *Applied Physics Letters*, **104**, 031909 (2014).
DOI : 10.1063/1.4862748.
- [89] F. J. VALVERDE-MUÑOZ, A. B. GASPÁR, S. I. SHYLIN, V. KSENOFONTOV et J. A. REAL, *Inorganic Chemistry*, **54**, 7906–7914 (2015).
DOI : 10.1021/acs.inorgchem.5b00978.
- [90] C. ENACHESCU, L. STOLERIU, A. STANCU et A. HAUSER, *Physical Review Letters*, **102**, 257204 (2009).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.102.257204.
- [91] L. STOLERIU, P. CHAKRABORTY, A. HAUSER, A. STANCU et C. ENACHESCU, *Physical Review B*, **84**, 134102 (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.134102.

- [92] C. ENACHESCU, R. TANASA, A. STANCU, A. TISSOT, J. LAISNEY et M.-L. BOILLOT, *Applied Physics Letters*, **109**, 031908 (2016).
DOI : 10.1063/1.4959262.
- [93] H. OUBOUCHOU, A. SLIMANI et K. BOUKHEDDADEN, *Physical Review B*, **87**, 104104 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevB.87.104104.
- [94] A. SLIMANI, K. BOUKHEDDADEN et K. YAMASHITA, *Physical Review B*, **89**, 214109 (2014).
DOI : 10.1103/PhysRevB.89.214109.
- [95] G. FÉLIX, M. MIKOLASEK, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2017).
DOI : 10.1002/ejic.201700121.
- [96] A. SLIMANI, H. KHEMAKHEM et K. BOUKHEDDADEN, *Physical Review B*, **95**, 174104 (2017).
DOI : 10.1103/PhysRevB.95.174104.
- [97] M. MIKOLASEK, W. NICOLAZZI, F. TERKI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Physical Review B*, **96**, 035427 (2017) DOI : DOI :10.1103/PhysRevB.00.005400.
- [98] A. RUADEL-TEIXIER, A. BARRAUD, P. CORONEL et O. KAHN, *Thin Solid Films*, **160**, 107–115 (1988).
DOI : 10.1016/0040-6090(88)90052-1.
- [99] H. SOYER, C. MINGOTAUD, M.-L. BOILLOT et P. DELHAES, *Langmuir*, **14**, 5890–5895 (1998).
DOI : 10.1021/la9803934.
- [100] H. SOYER, E. DUPART, C. J. GÓMEZ-GARCÍA, C. MINGOTAUD et P. DELHAÈS, *Advanced Materials*, **11**, 382–384 (1999).
DOI : 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<382::AID-ADMA382>3.0.CO;2-U.
- [101] O. ROUBEAU, B. AGRICOLE, R. CLÉRAC et S. RAVAINÉ, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 15110–15116 (2004).
DOI : 10.1021/jp048194i.
- [102] Y. BODENTHIN, U. PIETSCH, H. MÖHWALD et D. G. KURTH, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 3110–3114 (2005).
DOI : 10.1021/ja0447210.
- [103] J. A. KITCHEN, N. G. WHITE, C. GANDOLFI, M. ALBRECHT, G. N. L. JAMESON, J. L. TALLON et S. BROOKER, *Chemical Communications*, **46**, 6464–6466 (2010).
DOI : 10.1039/C0CC01008A.

- [104] X. LIU, Y. MORITOMO, A. NAKAMURA, T. HIRAO, S. TOYAZAKI et N. KOJIMA, *Journal of the Physical Society of Japan*, **70**, 2521–2524 (2001) DOI : 10.1143/jpsj.70.2521.
- [105] S. COBO, G. MOLNÁR, J. A. REAL et A. BOUSSEKSOU, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 5786–5789 (2006).
DOI : 10.1002/anie.200601885.
- [106] G. MOLNÁR, S. COBO, J. A. REAL, F. CARCENAC, E. DARAN, C. VIEU et A. BOUSSEKSOU, *Advanced Materials*, **19**, 2163–2167 (2007).
DOI : 10.1002/adma.200700448.
- [107] A. AKOU, C. BARTUAL-MURGUI, K. ABDUL-KADER, M. LOPES, G. MOLNÁR, C. THIBAUT, C. VIEU, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Dalton Transactions*, **42**, 16021–16028 (2013).
DOI : 10.1039/C3DT51687C.
- [108] M. CAVALLINI, I. BERGENTI, S. MILITA, G. RUANI, I. SALITROS, Z.-R. QU, R. CHANDRASEKAR et M. RUBEN, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 8596–8600 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200802085.
- [109] A. BOUSSEKSOU, C. VIEU, J.-F. LETARD, P. DEMONT, J.-P. TUCHAGUES, L. MALAQUIN, J. MENEGOTTO et L. SALMON, *Molecular memory and method for making same*, US7638831 B2 (2009).
URL : <http://www.google.com/patents/US7638831>.
- [110] M. MATSUDA et H. TAJIMA, *Chemistry Letters*, **36**, 700–701 (2007).
DOI : 10.1246/cl.2007.700.
- [111] G. FÉLIX, K. ABDUL-KADER, T. MAHFOUD, I. A. GURAL'SKIY, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 15342–15345 (2011).
DOI : 10.1021/ja207196b.
- [112] Y. GALYAMETDINOV, V. KSENOFONTOV, A. PROSVIRIN, I. OVCHINNIKOV, G. IVANOVA, P. GÜTLICH et W. HAASE, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 4269–4271 (2001).
DOI : 10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4269::AID-ANIE4269>3.0.CO;2-8.
- [113] M. SEREDYUK, A. B. GASPAR, V. KSENOFONTOV, S. REIMAN, Y. GALYAMETDINOV, W. HAASE, E. RENTSCHLER et P. GÜTLICH, *Chemistry of Materials*, **18**, 2513–2519 (2006).
DOI : 10.1021/cm052632w.
- [114] M. SEREDYUK, A. B. GASPAR, V. KSENOFONTOV, Y. GALYAMETDINOV, M. VERDAGUER, F. VILLAIN et P. GÜTLICH, *Inorganic Chemistry*, **47**, 10232–10245 (2008).
DOI : 10.1021/ic8006266.

- [115] M. GRUBER, T. MIYAMACHI, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, W. WULFHEKEL, M. ALOUANI et E. BEAUREPAIRE, *The Journal of Chemical Physics*, **146**, 092312 (2017).
DOI : 10.1063/1.4973511.
- [116] S. SHI, G. SCHMERBER, J. ARABSKI, J.-B. BEAUFRAND, D. J. KIM, S. BOUKARI, M. BOWEN, N. T. KEMP, N. VIART, G. ROGEZ, E. BEAUREPAIRE, H. AUBRIET, J. PETERSEN, C. BECKER et D. RUCH, *Applied Physics Letters*, **95**, 043303 (2009).
DOI : 10.1063/1.3192355.
- [117] E. C. ELLINGSWORTH, B. TURNER et G. SZULCZEWSKI, *RSC Advances*, **3**, 3745–3754 (2013).
DOI : 10.1039/C3RA22534H.
- [118] T. MIYAMACHI, M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, L. JOLY, F. SCHEURER, G. ROGEZ, T. K. YAMADA, P. OHRESSER, E. BEAUREPAIRE et W. WULFHEKEL, *Nature Communications*, **3**, 938 (2012).
DOI : 10.1038/ncomms1940.
- [119] M. BERNIEN, D. WIEDEMANN, C. F. HERMANN, A. KRÜGER, D. ROLF, W. KROENER, P. MÜLLER, A. GROHMANN et W. KUCH, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 3431–3434 (2012).
DOI : 10.1021/jz3011805.
- [120] S. TROFIMENKO, *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 3170–3177 (1967).
DOI : 10.1021/ja00989a017.
- [121] S. TROFIMENKO, *Chemical Reviews*, **93**, 943–980 (1993).
DOI : 10.1021/cr00019a006.
- [122] J. A. REAL, M. C. MUÑOZ, J. FAUS et X. SOLANS, *Inorganic Chemistry*, **36**, 3008–3013 (1997).
DOI : 10.1021/ic960965c.
- [123] H. NAGGERT, A. BANNWARTH, S. CHEMNITZ, T. v. HOFE, E. QUANDT et F. TUCZEK, *Dalton Transactions*, **40**, 6364–6366 (2011).
DOI : 10.1039/C1DT10651A.
- [124] T. PALAMARCIUC, J. C. OBERG, F. E. HALLAK, C. F. HIRJIBEHEDIN, M. SERRI, S. HEUTZ, J.-F. LÉTARD et P. ROSA, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 9690–9695 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM15094H.
- [125] T. G. GOPAKUMAR, F. MATINO, H. NAGGERT, A. BANNWARTH, F. TUCZEK et R. BERNDT, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 6262–6266 (2012).
DOI : 10.1002/anie.201201203.

- [126] H. NAGGERT, J. RUDNIK, L. KIPGEN, M. BERNIEN, F. NICKEL, L. M. ARRUDA, W. KUCH, C. NÄTHER et F. TUCZEK, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 7870–7877 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC00930H.
- [127] S. OSSINGER, H. NAGGERT, L. KIPGEN, T. JASPER-TOENNIES, A. RAI, J. RUDNIK, F. NICKEL, L. M. ARRUDA, M. BERNIEN, W. KUCH, R. BERNDT et F. TUCZEK, *Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 1210–1219 (2017).
DOI : 10.1021/acs.jpcc.6b10888.
- [128] J. P. JESSON, J. F. WEIHER et S. TROFIMENKO, *Journal of Chemical Physics*, **48**, 2058–2066 (1968).
DOI : 10.1063/1.1669016.
- [129] B. HUTCHINSON, L. DANIELS, E. HENDERSON, P. NEILL, G. J. LONG et L. W. BECKER, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 1003–1004 (1979).
DOI : 10.1039/C39790001003.
- [130] F. GRANDJEAN, G. J. LONG, B. B. HUTCHINSON, L. OHLHAUSEN, P. NEILL et J. D. HOLCOMB, *Inorganic Chemistry*, **28**, 4406–4414 (1989).
DOI : 10.1021/ic00323a024.
- [131] L. SALMON, G. MOLNÁR, S. COBO, P. OULIÉ, M. ETIENNE, T. MAHFOUD, P. DEMONT, A. EGUCHI, H. WATANABE, K. TANAKA et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **33**, 1283–1289 (2009).
DOI : 10.1039/B902811K.
- [132] T. MAHFOUD, G. MOLNÁR, S. COBO, L. SALMON, C. THIBAUT, C. VIEU, P. DEMONT et A. BOUSSEKSOU, *Applied Physics Letters*, **99**, 053307 (2011).
DOI : 10.1063/1.3616147.
- [133] D. L. REGER, J. R. GARDINIER, J. D. ELGIN, M. D. SMITH, D. HAUTOT, G. J. LONG et F. GRANDJEAN, *Inorganic Chemistry*, **45**, 8862–8875 (2006).
DOI : 10.1021/ic0607437.
- [134] V. DAVESNE, M. GRUBER, M. STUDNIAREK, W. H. DOH, S. ZAFEIRATOS, L. JOLY, F. SIROTTI, M. G. SILLY, A. B. GASPAR, J. A. REAL, G. SCHMERBER, M. BOWEN, W. WEBER, S. BOUKARI, V. DA COSTA, J. ARABSKI, W. WULFHEKEL et E. BEAUREPAIRE, *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 194702 (2015).
DOI : 10.1063/1.4921309.
- [135] T. JASPER-TÖNNIES, M. GRUBER, S. KARAN, H. JACOB, F. TUCZEK et R. BERNDT, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 1569–1573 (2017).
DOI : 10.1021/acs.jpcllett.7b00457.

- [136] C. L. XIE et D. N. HENDRICKSON, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6981–6988 (1987).
DOI : 10.1021/ja00257a013.
- [137] A. HAUSER, J. ADLER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics Letters*, **152**, 468–472 (1988).
DOI : 10.1016/0009-2614(88)80443-3.
- [138] Y. MAEDA, M. MIYAMOTO, Y. TAKASHIMA et H. OSHIO, *Inorganica Chimica Acta*, **204**, 231–237 (1993).
DOI : 10.1016/S0020-1693(00)82930-8.
- [139] A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA et T. YOKOYAMA, *Chemistry Letters*, **32**, 336–337 (2003).
DOI : 10.1246/cl.2003.336.
- [140] A. NAKAMOTO, H. KAMEBUCHI, M. ENOMOTO et N. KOJIMA, *Hyperfine Interactions*, **205**, 41–45 (2012).
DOI : 10.1007/s10751-011-0477-3.
- [141] A. NAKAMOTO, N. KOJIMA, L. XIAOJUN, Y. MORITOMO et A. NAKAMURA, *Polyhedron*, **24**, 2909–2912 (2005).
DOI : 10.1016/j.poly.2005.03.040.
- [142] H. KAMEBUCHI, T. JO, H. SHIMIZU, A. OKAZAWA, M. ENOMOTO et N. KOJIMA, *Chemistry Letters*, **40**, 888–889 (2011).
DOI : 10.1246/cl.2011.888.
- [143] S. W. LEE, J. W. LEE, S. H. JEONG, I. W. PARK, Y. M. KIM et J. I. JIN, *Synthetic Metals*, **142**, 243–249 (2004).
DOI : 10.1016/j.synthmet.2003.09.011.
- [144] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, J. S. COSTA, P. DEMONT, G. MOLNÁR, L. SALMON, H. J. SHEPHERD et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 2949 (2014).
DOI : 10.1039/c4tc00267a.
- [145] S.-H. JEONG, K.-N. KIM, J. S. KANG, C. S. HONG, D. H. CHOI, J.-I. JIN, I.-W. PARK et M. G. KIM, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **471**, 3–10 (2007).
DOI : 10.1080/15421400701544422.
- [146] Y.-S. KOO et J. R. GALÁN-MASCARÓS, *Advanced Materials*, **26**, 6785–6789 (2014).
DOI : 10.1002/adma.201402579.
- [147] A. GROSJEAN, P. NÉGRIER, P. BORDET, C. ETRILLARD, D. MONDIEIG, S. PECHEV, E. LEBRAUD, J.-F. LÉTARD et P. GUIONNEAU, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 796–802

- (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201201121.
- [148] A. LAPRESTA-FERNÁNDEZ, M. PEGALAJAR CUÉLLAR, J. MANUEL HERRERA, A. SALINAS-CASTILLO, M. d. CARMEN PEGALAJAR, S. TITOS-PADILLA, E. COLACIO et L. FERMÍN CAPITÁN-VALLVEY, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 7292–7303 (2014).
DOI : 10.1039/C4TC00969J.
- [149] G. MOLNÁR, I. A. GURAL'SKYI, L. SALMON, W. NICOLAZZI, C. QUINTERO, A. AKOU, K. ABDUL-KADER, G. FÉLIX, T. MAHFOUD, C. BERGAUD, C. BARTUAL-MURGUI, C. THIBAUT, C. VIEU et A. BOUSSEKSOU Bistable photonic nanostructures based on molecular spin crossover complexes. *Dans Proc. SPIE 8425*, volume 8425, pages 842513–842513–8, (2012).
DOI : 10.1117/12.921849.
- [150] C. BARTUAL-MURGUI, A. AKOU, C. THIBAUT, G. MOLNÁR, C. VIEU, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 1277–1285 (2015).
DOI : 10.1039/C4TC02441A.
- [151] P. MOUNAIX, E. FREYSZ, J. DEGERT, N. DARO, J.-F. LÉTARD, P. KUŽEL, V. VIGNERAS et L. OYENHART, *Applied Physics Letters*, **89**, 174105 (2006).
DOI : 10.1063/1.2369535.
- [152] K. ABDUL-KADER, M. LOPES, C. BARTUAL-MURGUI, O. KRAIEVA, E. M. HERNÁNDEZ, L. SALMON, W. NICOLAZZI, F. CARCENAC, C. THIBAUT, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nanoscale*, **5**, 5288 (2013).
DOI : 10.1039/c3nr01337e.
- [153] C. LEFTER, V. DAVESNE, L. SALMON, G. MOLNÁR, P. DEMONT, A. ROTARU et A. BOUSSEKSOU, *Magnetochemistry*, **2**, 18 (2016).
DOI : 10.3390/magnetochemistry2010018.
- [154] E. A. OSORIO, K. MOTH-POULSEN, H. S. J. van der ZANT, J. PAASKE, P. HEDEGÅRD, K. FLENSBERG, J. BENDIX et T. BJØRNHOLM, *Nano Letters*, **10**, 105–110 (2010).
DOI : 10.1021/nl9029785.
- [155] K. BAIRAGI, O. IASCO, A. BELLEC, A. KARTSEV, D. LI, J. LAGOUTE, C. CHACON, Y. GIRARD, S. ROUSSET, F. MISERQUE, Y. J. DAPPE, A. SMOGUNOV, C. BARRETEAU, M.-L. BOILLOT, T. MALLAH et V. REPAIN, *Nature Communications*, **7**, 12212 (2016).
DOI : 10.1038/ncomms12212.

- [156] A. C. ARAGONÈS, D. ARAVENA, J. I. CERDÁ, Z. ACÍS-CASTILLO, H. LI, J. A. REAL, F. SANZ, J. HATH, E. RUIZ et I. DÍEZ-PÉREZ, *Nano Letters*, **16**, 218–226 (2016).
DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b03571.
- [157] A. C. ARAGONÈS, D. ARAVENA, F. J. VALVERDE-MUÑOZ, J. A. REAL, F. SANZ, I. DÍEZ-PÉREZ et E. RUIZ, *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 5768–5778 (2017).
DOI : 10.1021/jacs.6b11166.
- [158] M. MATSUDA, H. ISOZAKI et H. TAJIMA, *Chemistry Letters*, **37**, 374–375 (2008).
DOI : 10.1246/cl.2008.374.
- [159] M. MATSUDA, K. KIYOSHIMA, R. UCHIDA, N. KINOSHITA et H. TAJIMA, *Thin Solid Films*, **531**, 451–453 (2013).
DOI : 10.1016/j.tsf.2013.01.094.
- [160] A. ROTARU, J. DUGAY, R. P. TAN, I. A. GURALSKIY, L. SALMON, P. DEMONT, J. CARREY, G. MOLNÁR, M. RESPAUD et A. BOUSSEKSOU, *Advanced Materials*, **25**, 1745–1749 (2013).
DOI : 10.1002/adma.201203020.
- [161] F. PRINS, M. MONRABAL-CAPILLA, E. A. OSORIO, E. CORONADO et H. S. J. van der ZANT, *Advanced Materials*, **23**, 1545–1549 (2011).
DOI : 10.1002/adma.201003821.
- [162] J. DUGAY, M. AARTS, M. GIMÉNEZ-MARQUÉS, T. KOZLOVA, H. W. ZANDBERGEN, E. CORONADO et H. S. J. van der ZANT, *Nano Letters*, **17**, 186–193 (2017).
DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b03780.
- [163] M. D. MANRIQUE-JUAREZ, S. RAT, F. MATHIEU, D. SAYA, I. SÉGUY, T. LEICHLÉ, L. NICU, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Applied Physics Letters*, **109**, 061903 (2016).
DOI : <https://doi.org/10.1063/1.4960766>.
- [164] Y.-C. CHEN, Y. MENG, Z.-P. NI et M.-L. TONG, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 945–949 (2015).
DOI : 10.1039/C4TC02580F.
- [165] S. OSSINGER, C. NÄTHER et F. TUCZEK, *IUCrData*, **1**, x161252 (2016).
DOI : 10.1107/S2414314616012529.
- [166] P. GUIONNEAU, M. MARCHIVIE, G. BRAVIC, J.-F. LÉTARD et D. CHASSEAU, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 2546–2551 (2002).
DOI : 10.1039/B202610D.
- [167] M. MARCHIVIE, P. GUIONNEAU, J.-F. LÉTARD et D. CHASSEAU, *Acta Cryst B*, *Acta Cryst Sect B*, *Acta Crystallogr B*, *Acta Crystallogr Sect B*, *Acta Crystallogr Struct Sci*, *Acta Crystallogr*

- Sect B Struct Sci, Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, **61**, 25–28 (2005).
DOI : 10.1107/S0108768104029751.
- [168] J. A. WOLNY, R. DILLER et V. SCHÜNEMANN, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2635–2648 (2012).
DOI : 10.1002/ejic.201200059.
- [169] J.-P. TUCHAGUES, A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, J. J. MCGARVEY et F. VARRET, pages 84–103. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95423>.
- [170] A. I. CHUMAKOV et W. STURHAHN, *Hyperfine Interactions*, **123-124**, 781–808 (1999).
DOI : 10.1023/A:1017052730094.
- [171] H. WINKLER, A. I. CHUMAKOV et A. X. TRAUTWEIN, *Topics in Current Chemistry*, pages 137–152. Springer, Berlin, Heidelberg (2004).
URL : <https://link.springer.com/chapter/10.1007/b95425>. DOI : 10.1007/b95425.
- [172] N. N. GREENWOOD et T. C. GIBB, pages 1–16. Springer, Dordrecht (1971).
URL : https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-5697-1_1. DOI : 10.1007/978-94-009-5697-1_1.
- [173] H. PAULSEN, H. WINKLER, A. X. TRAUTWEIN, H. GRÜNSTEDEL, V. RUSANOV et H. TOFTLUND, *Physical Review B*, **59**, 975–984 (1999).
DOI : 10.1103/PhysRevB.59.975.
- [174] H. PAULSEN, R. BENDA, C. HERTA, V. SCHÜNEMANN, A. I. CHUMAKOV, L. DUELUND, H. WINKLER, H. TOFTLUND et A. X. TRAUTWEIN, *Physical Review Letters*, **86**, 1351–1354 (2001).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.1351.
- [175] H. PAULSEN, H. GRÜNSTEDEL, W. MEYER-KLAUCKE, M. GERDAN, H. F. GRÜNSTEDEL, A. I. CHUMAKOV, R. RÜFFER, H. WINKLER, H. TOFTLUND et A. X. TRAUTWEIN, *European Physical Journal B : Condensed Matter Physics*, **23**, 463–472 (2001).
DOI : 10.1007/s100510170038.
- [176] K. L. RONAYNE, H. PAULSEN, A. HÖFER, A. C. DENNIS, J. A. WOLNY, A. I. CHUMAKOV, V. SCHÜNEMANN, H. WINKLER, H. SPIERING, A. BOUSSEKSOU, P. GÜTLICH, A. X. TRAUTWEIN et J. J. MCGARVEY, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 4685 (2006).
DOI : 10.1039/b610634j.
- [177] L. H. BÖTTGER, A. I. CHUMAKOV, C. MATTHIAS GRUNERT, P. GÜTLICH, J. KUSZ, H. PAULSEN, U. PONKRATZ, V. RUSANOV, A. X. TRAUTWEIN et J. A. WOLNY, *Chemical Physics Letters*,

- 429, 189–193 (2006).
DOI : 10.1016/j.cplett.2006.08.004.
- [178] J. A. WOLNY, S. RACKWITZ, K. ACHTERHOLD, Y. GARCIA, K. MUFFLER, A. D. NAIK et V. SCHÜNEMANN, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 14782 (2010).
DOI : 10.1039/c0cp01108h.
- [179] J. A. WOLNY, S. RACKWITZ, K. ACHTERHOLD, K. MUFFLER et V. SCHÜNEMANN, *Hyperfine Interactions*, **204**, 129–132 (2011).
DOI : 10.1007/s10751-011-0446-x.
- [180] S. RACKWITZ, J. A. WOLNY, K. MUFFLER, K. ACHTERHOLD, R. RÜFFER, Y. GARCIA, R. DILLER et V. SCHÜNEMANN, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 14650 (2012).
DOI : 10.1039/c2cp41455d.
- [181] G. FÉLIX, M. MIKOLASEK, H. PENG, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR, A. I. CHUMAKOV, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Physical Review B*, **91**, 024422 (2015).
DOI : 10.1103/PhysRevB.91.024422.
- [182] J. H. TAKEMOTO et B. HUTCHINSON, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **8**, 769–772 (1972).
DOI : 10.1016/0020-1650(72)80152-1.
- [183] J. H. TAKEMOTO et B. HUTCHINSON, *Inorganic Chemistry*, **12**, 705–708 (1973).
DOI : 10.1021/ic50121a049.
- [184] V. K. PÁLFI, T. GUILLON, H. PAULSEN, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Comptes Rendus Chimie*, **8**, 1317–1325 (2005).
DOI : 10.1016/j.crci.2004.11.032.
- [185] G. BREHM, M. REIHER et S. SCHNEIDER, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 12024–12034 (2002).
DOI : 10.1021/jp026586o.
- [186] G. BARANOVIĆ et D. BABIĆ, *Spectrochimica Acta, Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**, 1013–1025 (2004).
DOI : 10.1016/S1386-1425(03)00333-0.
- [187] M. SORAI et S. SEKI, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **35**, 555–570 (1974).
DOI : 10.1016/S0022-3697(74)80010-7.
- [188] A. L. THOMPSON, A. E. GOETA, J. A. REAL, A. GALET et M. CARMEN MUOZ, *Chemical Communications*, page 1390 (2004).
DOI : 10.1039/b403179b.

- [189] B. HUTCHINSON, M. HOFFBAUER et J. TAKEMOTO, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, **32**, 1785–1792 (1976).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584853976802309>.
- [190] R. RÜFFER et A. I. CHUMAKOV, *Hyperfine Interactions*, **97-98**, 589–604 (1996).
DOI : 10.1007/BF02150199.
- [191] V. G. KOHN et A. I. CHUMAKOV, *Hyperfine Interactions*, **125**, 205–221 (2000).
DOI : 10.1023/A:1012689705503.
- [192] M. D. MANRIQUE-JUÁREZ, S. RAT, L. SALMON, G. MOLNÁR, C. M. QUINTERO, L. NICU, H. J. SHEPHERD et A. BOUSSEKSOU, *Coordination Chemistry Reviews*, **308**, 395–408 (2016).
DOI : 10.1016/j.ccr.2015.04.005.
- [193] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, K. ABDUL-KADER, M. LOPES, C. BARTUAL-MURGUI, L. SALMON, P. ZHAO, G. MOLNÁR, D. ASTRUC et A. BOUSSEKSOU, *J. Nanophoton*, **6**, 063517–1 (2012).
DOI : 10.1117/1.JNP.6.063517.
- [194] A. AVIRAM et M. A. RATNER, *Chemical Physics Letters*, **29**, 277–283 (1974).
DOI : 10.1016/0009-2614(74)85031-1.
- [195] S. J. v. d. MOLEN et P. LILJEROTH, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **22**, 133001 (2010).
DOI : 10.1088/0953-8984/22/13/133001.
- [196] E. ORGIU et P. SAMORÌ, *Advanced Materials*, **26**, 1827–1845 (2014).
DOI : 10.1002/adma.201304695.
- [197] D. SUN, E. EHRENFREUND et Z. V. VARDENY, *Chemical Communications*, **50**, 1781–1793 (2014).
DOI : 10.1039/C3CC47126H.
- [198] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, P. DEMONT et J. MENEGOTTO, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2069–2071 (2003).
DOI : 10.1039/B306638J.
- [199] A. ROTARU, I. A. GURAL'SKIY, G. MOLNÁR, L. SALMON, P. DEMONT et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **48**, 4163–4165 (2012).
DOI : 10.1039/C2CC30528C.
- [200] C. LEFTER, I. A. GURAL'SKIY, H. PENG, G. MOLNÁR, L. SALMON, A. ROTARU, A. BOUSSEKSOU et P. DEMONT, *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, **8**, 191–193 (2014).
DOI : 10.1002/pssr.201308256.

- [201] J. G. SIMMONS et R. R. VERDERBER, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **301**, 77–102 (1967).
DOI : 10.1098/rspa.1967.0191.
- [202] R. K. GUPTA et R. A. SINGH, *Journal of Polymer Research*, **11**, 269–273 (2005).
DOI : 10.1007/s10965-005-2412-2.
- [203] M. A. BALDO et S. R. FORREST, *Physical Review B*, **64**, 085201 (2001).
DOI : 10.1103/PhysRevB.64.085201.
- [204] J. RUMBLE, éditeur, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition*. CRC Press, Boca Raton London New York, 98 edition édition. (2017). ISBN 978-1-4987-8454-2.
- [205] B. DANDRADE, S. DATTA, S. FORREST, P. DJUROVICH, E. POLIKARPOV et M. THOMPSON, *Organic Electronics*, **6**, 11–20 (2005).
DOI : 10.1016/j.orgel.2005.01.002.
- [206] H. J. SHEPHERD, I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, S. TRICARD, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nature Communications*, **4**, 2607 (2013).
DOI : 10.1038/ncomms3607.
- [207] C. JANIÁK, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **127**, 1379–1385 (1994).
DOI : 10.1002/cber.19941270809.
- [208] K.-B. SHIU, J. Y. LEE, W. YU, C. MING-CHU, W. SUE-LEIN et L. FEN-LING, *Journal of Organometallic Chemistry*, **453**, 211–219 (1993).
DOI : 10.1016/0022-328X(93)83114-B.
- [209] C. JANIÁK, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 545–547 (1994).
DOI : 10.1039/C39940000545.
- [210] P. SCHERRER, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, **2**, 98–100 (1918).
- [211] P. J. van KONINGSBRUGGEN et J. S. MILLER, *Solid State Sciences*, **10**, 1804–1806 (2008).
DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.030.
- [212] D. BOUGEARD, N. LE CALVÉ, B. SAINT ROCH et A. NOVAK, *Journal of Chemical Physics*, **64**, 5152–5164 (1976) DOI : 10.1063/1.432190.
- [213] K. S. SIDDIQI, A. UMAR, S. A. A. NAMI et S. KHAN, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **71**, 1137–1145 (2006).
DOI : 10.2298/JSC0611137S.

- [214] A. SLIMANI, F. VARRET, K. BOUKHEDDADEN, C. CHONG, H. MISHRA, J. HAASNOOT et S. PILLET, *Physical Review B*, **84** (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.094442.
- [215] S. BEDOUI, M. LOPES, W. NICOLAZZI, S. BONNET, S. ZHENG, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Physical Review Letters*, **109**, 135702 (2012).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.109.135702.
- [216] M. SY, F. VARRET, K. BOUKHEDDADEN, G. BOUCHEZ, J. MARROT, S. KAWATA et S. KAIZAKI, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 7539–7542 (2014).
DOI : 10.1002/anie.201403971.
- [217] D. L. REGER, J. R. GARDINIER, M. D. SMITH, A. M. SHAHIN, G. J. LONG, L. REBBOUH et F. GRANDJEAN, *Inorganic Chemistry*, **44**, 1852–1866 (2005).
DOI : 10.1021/ic048406q.
- [218] S. COBO, D. OSTROVSKII, S. BONHOMMEAU, L. VENDIER, G. MOLNÁR, L. SALMON, K. TANAKA et A. BOUSSEKSOU, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 9019–9024 (2008).
DOI : 10.1021/ja800878f.
- [219] J. LINARES, H. SPIERING et F. VARRET, *European Physical Journal B : Condensed Matter Physics*, **10**, 271–275 (1999).
DOI : 10.1007/s100510050855.
- [220] J. ESHELBY, *Journal of Applied Physics*, **25**, 255–261 (1954).
DOI : 10.1063/1.1721615.
- [221] G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR, M. PERRIER, G. MAURIN, J. LARIONOVA, J. LONG, Y. GUARI et A. BOUSSEKSOU, *Physical Review Letters*, **110**, 235701 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.110.235701.
- [222] N. MOLINER, M. C. MUÑOZ, S. LÉTARD, L. SALMON, J.-P. TUCHAGUES, A. BOUSSEKSOU et J. A. REAL, *Inorganic Chemistry*, **41**, 6997–7005 (2002).
DOI : 10.1021/ic0203825.
- [223] V. SHALABAEVA, S. RAT, M. DOLORES MANRIQUE-JUAREZ, A.-C. BAS, L. VENDIER, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 4419–4425 (2017).
DOI : 10.1039/C7TC00999B.
- [224] A. C. O’SULLIVAN, *Cellulose*, **4**, 173–207 (1997).
DOI : 10.1023/A:1018431705579.

- [225] A. THYGESEN, J. ODDERSHEDE, H. LILHOLT, A. B. THOMSEN et K. STÅHL, *Cellulose*, **12**, 563 (2005).
DOI : 10.1007/s10570-005-9001-8.
- [226] J. G. HAASNOOT, G. VOS et W. L. GROENEVELD, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **32**, 1421–1430 (1977).
DOI : 10.1515/znb-1977-1212.
- [227] J. KRÖBER, J.-P. AUDIÈRE, R. CLAUDE, E. CODJOVI, O. KAHN, J. G. HAASNOOT, F. GROLIÈRE, C. JAY et A. BOUSSEKSOU, *Chemistry of Materials*, **6**, 1404–1412 (1994).
DOI : 10.1021/cm00044a044.
- [228] N. OULD MOUSSA, D. OSTROVSKII, V. M. GARCIA, G. MOLNÁR, K. TANAKA, A. B. GASPAR, J. A. REAL et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Physics Letters*, **477**, 156–159 (2009).
DOI : 10.1016/j.cplett.2009.06.065.
- [229] P. K. CHATTERJEE, *Journal of Applied Polymer Science*, **12**, 1859–1864 (1968).
DOI : 10.1002/app.1968.070120807.
- [230] L. G. LAVRENOVA et O. G. SHAKIROVA, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 670–682 (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201200980.
- [231] M. D. MANRIQUE-JUÁREZ, I. SULEIMANOV, E. M. HERNÁNDEZ, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Materials*, **9**, 537 (2016).
DOI : 10.3390/ma9070537.
- [232] R. E. MARK et J. BORCH, *Handbook of Physical Testing of Paper*. CRC Press (2001). ISBN 978-0-8247-0498-8.
- [233] L. CSÓKA, D. K. BOŽANIĆ, V. NAGY, S. DIMITRIJEVIĆ-BRANKOVIĆ, A. S. LUYT, G. GROZDITS et V. DJOKOVIĆ, *Carbohydrate Polymers*, **90**, 1139–1146 (2012).
DOI : 10.1016/j.carbpol.2012.06.065.
- [234] D. ROYLANCE, P. MCELROY et F. MCGARRY, *Fibre Science and Technology*, **13**, 411–421 (1980).
DOI : 10.1016/0015-0568(80)90032-9.
- [235] Y. GUO et P. WU, *Carbohydrate Polymers*, **74**, 509–513 (2008).
DOI : 10.1016/j.carbpol.2008.04.005.
- [236] Y. MARÉCHAL et H. CHANZY, *Journal of Molecular Structure*, **523**, 183–196 (2000).
DOI : 10.1016/S0022-2860(99)00389-0.

- [237] D. ONGGO, I. MULYANI, F. J. VALVERDE-MUÑOZ, J. A. REAL et G. MOLNAR, *Cellulose*, **24**, 2205–2213 (2017).
DOI : 10.1007/s10570-017-1248-3.
- [238] J. F. LÉTARD, N. DARO et S. AUFFRET, *Spin transition material*, US8709599 B2 (2014).
URL : <http://www.google.com/patents/US8709599>.
- [239] G. M. SESSLER, *The Journal of the Acoustical Society of America*, **70**, 1596–1608 (1981).
DOI : 10.1121/1.387225.
- [240] K. I. ARSHAK, D. McDONAGH et M. A. DURCAN, *Sensors and Actuators, A : Physical*, **79**, 102–114 (2000).
DOI : 10.1016/S0924-4247(99)00275-7.
- [241] G.-d. KANG et Y.-m. CAO, *Journal of Membrane Science*, **463**, 145–165 (2014).
DOI : 10.1016/j.memsci.2014.03.055.
- [242] J. F. LEGRAND, *Ferroelectrics*, **91**, 303–317 (1989).
DOI : 10.1080/00150198908015747.
- [243] G. TEYSSÉDRE, A. BERNES et C. LACABANNE, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **33**, 879–890 (1995).
DOI : 10.1002/polb.1995.090330603.
- [244] Y. LU, J. CLAUDE, B. NEESE, Q. ZHANG et Q. WANG, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 8120–8121 (2006).
DOI : 10.1021/ja062306x.
- [245] I. SULEIMANOV, J. S. COSTA, G. MOLNÁR, L. SALMON, I. FRITSKY et A. BOUSSEKSOU, *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, **3**, 66–72 (2015).
DOI : 10.17721/fujcV3I1P66-72.
- [246] P. MARTINS, A. C. LOPES et S. LANCEROS-MENDEZ, *Progress in Polymer Science*, **39**, 683–706 (2014).
DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
- [247] V. S. NGUYEN, D. ROUXEL, B. VINCENT, L. BADIE, F. D. D. SANTOS, E. LAMOUROUX et Y. FORT, *Applied Surface Science*, **279**, 204–211 (2013).
DOI : 10.1016/j.apsusc.2013.04.070.
- [248] N. MENG, R. MAO, W. TU, X. ZHU, R. M. WILSON, E. BILOTTI et M. J. REECE, *Polymer*, **100**, 69–76 (2016).
DOI : 10.1016/j.polymer.2016.08.017.

- [249] T. H. L. NGUYEN, L. LAFFONT, J.-F. CAPSAL, P.-J. COTTINET, A. LONJON, E. DANTRAS et C. LACABANNE, *Materials Chemistry and Physics*, **153**, 195–201 (2015).
DOI : 10.1016/j.matchemphys.2015.01.003.
- [250] V. S. BYSTROV, I. K. BDIKIN, M. SILIBIN, D. KARPINSKY, S. KOPYL, E. V. PARAMONOVA et G. GONCALVES, *Journal of Molecular Modeling*, **23**, 128 (2017).
DOI : 10.1007/s00894-017-3291-2.
- [251] M. MIKOLASEK *Etude de la dépendance en taille des propriétés physiques des composés à transition de spin*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2016).
- [252] A. I. CHUMAKOV, A. BARLA, R. RÜFFER, J. METGE, H. F. GRÜNSTEUDEL, H. GRÜNSTEUDEL, J. PLESSEL, H. WINKELMANN et M. M. ABD-ELMEGUID, *Physical Review B*, **58**, 254–257 (1998).
DOI : 10.1103/PhysRevB.58.254.
- [253] M. Y. HU, W. STURHAHN, T. S. TOELLNER, P. D. MANNHEIM, D. E. BROWN, J. ZHAO et E. E. ALP, *Physical Review B*, **67**, 094304 (2003).
DOI : 10.1103/PhysRevB.67.094304.
- [254] V. SHALABAEVA, M. MIKOLASEK, M. D. MANRIQUE-JUAREZ, A.-C. BAS, S. RAT, L. SALMON, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 25617–25621 (2017).
DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b10124.

Liste des Publications

1. **S. Rat**, JS. Costá, S. Bedoui, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, "Investigation of nucleation and growth phenomena during the thermal and light induced spin transition in the $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ complex." *Pure and App. Chem*, 87 : 261-270, 2015.
DOI: 10.1515/pac-2014-1002
2. MD. Manrique-Juárez, **S. Rat**, M. Mikolasek, G. Molnár, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, "Switchable molecule-based materials for micro-and nanoscale actuating applications : Achievements and prospects." *Coord. Chem. Rev.*, 308 : 395-408, 2016.
DOI: 10.1016/j.ccr.2015.04.005
3. **S. Rat**, M. Mikolasek, J. S. Costá, A. I. Chumakov, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, and A. Bousseksou, "Raman and nuclear inelastic scattering study of the lattice dynamics of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ spin crossover complex." *Chem. Phys. Lett.*, 653 : 131-136, 2016.
DOI: 10.1016/j.cplett.2016.04.014
4. C. Lefter, **S. Rat**, JS. Costá, MD. Manrique-Juárez, CM. Quintero, L. Salmon, I. Séguy, T. Leichlé, L. Nicu, P. Demont, A. Rotaru, G. Molnár, A. Bousseksou, "Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions." *Adv. Mat.*, 28(34) : 7508-7514, 2016.
DOI: 10.1002/adma.201601420
5. MD. Manrique-Juárez, **S. Rat**, F. Mathieu, D. Saya, I. Séguy, T. Leichlé, L. Nicu, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, "Microelectromechanical systems integrating molecular spin crossover actuators." *App. Phys. Lett.*, 109 : 061903, 2016.
DOI: 10.1063/1.4960766
6. **S. Rat**, V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, L. Csoka, A. Bousseksou, "Elastic coupling between spin-crossover particles and cellulose fibers." *Chem. Commun.*, 52 : 11267-11269, 2016.
DOI: 10.1039/c6cc06137k
7. K. Ridier, **S. Rat**, H.J. Shepherd, L. Salmo, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, "Spatiotemporal dynamics of the spin transition in $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ single crystals." *Phys. Rev. B*, 96 : 134106, 2017.
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134106

8. MD. Manrique-Juárez, **S. Rat**, L. Mazenq, F. Mathieu, I. Ségué, T. Leïchlé, L. Nicu, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, "Spin crossover materials for MEMS actuation : Film integration and characterization." *19th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators Microsyst. IEEE TRANSDUCERS*, :1300, 2017. DOI:10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994294
9. M. Mikolasek, G. Félix, H. Peng, **S. Rat**, F. Terki, AI. Chumakov, L. Salmon, G. Molnár, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, "Finite-size effects on the lattice dynamics in spin crossover nanomaterials. I. Nuclear inelastic scattering investigation", *Phys. Rev. B*, 96 : 035426, 2017. DOI:10.1103/PhysRevB.96.035426
10. V. Shalabaeva, **S. Rat**, MD. Manrique-Juárez, AC. Bas, L. Vendier, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, "Vacuum deposition of high-quality thin films displaying spin transition near room temperature", *J. Mater. Chem. C*, 5 : 4419-4425, 2017. DOI: 10.1039/C7TC00999B
11. **S. Rat**, K. Ridier, L. Vendier, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, "Spin crossover in bis[hydrotris(1,2,4-triazol-1-yl)borate] Iron(II) complex", *CrystEngComm*, 19 : 3271-3280, 2017. DOI: 10.1039/C7CE00741H
12. MD. Manrique-Juárez, F. Mathieu, V. Shalabaeva, J. Cacheux, **S. Rat**, L. Nicu, T. Leïchlé, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, "A microelectromechanical system actuated by spin crossover molecules", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 : 8074-8078, 2017. DOI: 10.1002/anie.201702739
13. G. Molnár, **S. Rat**, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou "Spin crossover nanomaterials : from fundamental concepts to devices", *Adv. Mat.*, *accepté*.
14. V. Shalabaeva, M. Mikolasek, MD. Manrique-Juárez, AC. Bas, **S. Rat**, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, "Unprecedented Size Effect on the Phase Stability of Molecular Thin Films Displaying Spin Transition", *J. Phys. Chem. C*, *accepté*.
15. **S. Rat**, M. Piedrahita-Bello, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Bousseksou, "Coupling mechanical and electrical properties in spin crossover polymer composites", *soumis*.

Résumé

Pouvoir aller de la molécule aux dispositifs technologiques est un des enjeux actuels dans le domaine des molécules commutables. Dans ce contexte, les complexes à transition de spin (TS) sont de bons candidats car ils peuvent commuter d'un état bas spin vers un état haut spin de manière réversible sous l'influence de stimuli externes (température, lumière...). Il en résulte une modification importante de leurs propriétés physiques (magnétique, optique, élastique etc.). L'objectif de cette thèse est de synthétiser et de caractériser des films et des nanocomposites de matériaux à transition de spin en vue d'applications dans des dispositifs électroniques, mécaniques et optique. Une première approche synthétique pour obtenir des films minces intégrables consiste à utiliser la technique de sublimation. Dans cette optique des complexes neutres du Fe(II) à base de ligand poly(azolyl)borate ont été synthétisés. L'étude de la corrélation de leurs propriétés de TS et des propriétés structurales a été complétée par une étude synchrotron pour déterminer les paramètres de la dynamique du réseau cristallin. Les films de ces complexes ont pu être intégrés dans des jonctions électriques verticales conférant à ces dernières des nouvelles propriétés de bistabilité et illustrant différents mécanismes de conduction en fonction de l'épaisseur du film de complexe. D'autre part ces films ont aussi été déposés sur des dispositifs électromécaniques micrométriques (MEMS) qui ont présenté des propriétés mécaniques bistables. Une autre approche réside dans l'élaboration de matériaux composites constitués de polymère et de complexe à TS. Ainsi, un papier composite de cellulose à base de complexe à TS a été préparé et l'étude par analyse mécanique dynamique a permis de démontrer une bistabilité de ses propriétés mécaniques. Une preuve de concept de papier ré-inscriptible liée au thermochromisme du complexe est également présentée. D'autre part, un nanocomposite à base de polymère électroactif P(VDF-trFE) (piezo-, pyro- et ferroélectrique) et de nanoparticules à TS a été synthétisé. L'étude des propriétés électromécaniques a révélé la présence de pics de décharge de courant associé à la TS indiquant une synergie entre les deux constituants du composite.

Mots-clés : Chimie de coordination, Transition de spin, Matériaux moléculaires commutables, Films minces, Nanocomposite

Abstract

Nowadays, going from molecules to devices is one of the main challenge in the field of switchable molecular materials. In this context, spin crossover complexes (SCO) are good candidates as they can be reversibly switched from a low spin state to a high spin state with various external stimuli (temperature, light ...). This switch is followed by an important change of their physical properties (magnetic, optical, elastic...). The objective of this Ph.D thesis is to synthesize and characterize films and nanocomposites based on spin crossover materials for applications in electronical and mechanical and optical devices. A first approach to obtain thin film that can be integrated consist in using sublimation technique. To this aim, neutral Fe(II) complexes based on poly(azolyl)borate ligand have been synthesized. Studies of the correlation between spin crossover properties and structural properties have been complemented with synchrotron measurements to determine crystal lattice dynamics parameters. Films of these complexes have been integrated in electrical junction bringing new bistability properties and displaying different conduction mechanisms depending on the SCO film thickness. Films have been also deposited on micro-electromechanical systems (MEMS) which demonstrated mechanical bistability. Another approach reside in elaborating composite materials based on polymer and SCO complexes. Thus, a cellulose composite paper based on SCO complexes has been prepared and studied by dynamic mechanical analysis indicating a bistability of its mechanical properties. A proof of concept of a re-writable composite paper using SCO thermochromism has been presented. In another hand, nanocomposites based on the electroactive polymer P(VDF-trFE) (piezo-, pyro- and ferroelectric), and SCO nanoparticles has been synthesized. A study of their electromechanical properties revealed current discharge peaks associated to the SCO phenomenon highlighting a synergy between the two composites constituents.

Keywords : Coordination chemistry, Spin transition, Switchable molecular materials, Thin films, Nanocomposite